Über das Gleichgewicht zwischen Acetaldehyd, Wasserstoff und Äthylalkohol.

Mit einem Anhang:

Propylen und Allylalkohol in wäßriger Quecksilberchloridlösung.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Von

Anton Kraisy

aus München in Bayern.

Tag der Promotion: 13. August 1910.

74

Referenten:

Professor Dr. **Nernst.**

Professor Dr. **Gabriel.**

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Berlin N. 24,
Linienstr. 158.

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken meines Vaters.

Einleitung.

Sabatiers Verfahren, fein verteilte Metalle zur Auslösung chemischer Reaktionen heranzuziehen, ist für die präparative organische Chemie von großer Bedeutung. Es schien nun ein lohnender Versuch, dieses Verfahren auch im physikalisch-chemischen Sinne, zur Messung organischer Gleichgewichte, auszunutzen. Es lassen sich aus solchen quantitativen Versuchen nicht nur für die organische Praxis wichtige Schlüsse ziehen, sondern es kann auch die Affinität einer chemischen Reaktion quantitativ durch die „freie Energie der Reaktion" gemessen und die aus den Verbrennungswärmen meist nur höchst unsicher berechenbaren Wärmetönungen nach bekannten Prinzipien ermittelt werden.

Es schien geboten wegen der oft konstatierten Kompliziertheit pyrogener organischer Reaktionen, das Gebiet allzu hoher Temperaturen zunächst zu vermeiden. Die Messung von Gleichgewichten, wie die Zersetzung der Paraffine in Olefine und Wasserstoff, ist, da diese erst bei hohen Temperaturen manometrisch meßbar werden, aus diesem Grunde nicht eben aussichtsreich. Dagegen schien die Reaktion

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O$$

für unsere Zwecke geeignet zu sein. Denn Sabatier zeigte, daß Äthylalkohol durch Kupfer sich über 300° in Aldehyd und Wasserstoff spaltet[1]), dagegen bei niederer Temperatur, unter 140°, Aldehyd und Wasserstoff durch die katalytische Wirkung des Nickels zu Alkohol vereinigt werden können[2]). Daraus ist zu schließen, daß innerhalb dieser Temperaturgrenzen die

[1]) Sabatier und Senderens, C. r. 136, 738—741.
[2]) Sabatier, C. r. 137, 301—303.

Dissoziation des Äthylalkohols praktisch umkehrbar ist, daß ein von beiden Seiten her erreichbarer Gleichgewichtszustand vorhanden ist, in dem die Konzentrationen aller drei reagierenden Stoffe genügend groß werden, so daß sie durch Druckbeobachtungen gemessen werden können.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, mittels manometrischer Messungen die Lage dieses Gleichgewichtes für Temperaturen von 120°—160° zu bestimmen. Die unterste Grenze ist dabei durch die zu große Trägheit der Reaktion unter 120° gezogen, die obere durch den Umstand, daß über 180° Acetaldehyd durch fein verteiltes Nickel in Methan und Kohlenoxyd gespalten wird[1]). Es wurde zwar versucht, durch Anwendung von Kupfer das Temperaturbereich nach obenhin zu erweitern, doch zeigte sich, daß man mit Kupfer nicht genügend große Geschwindigkeiten bekommt, um in absehbarer Zeit einen Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Auch in diesem begrenzten niedrigen Temperaturgebiet tritt das Eigentümliche organisch-chemischer Vorgänge in Erscheinung. Über die beiden Hauptreaktionen

$$C_2H_4O + H_2 \longrightarrow C_2H_6O$$

und

$$C_2H_6O \longrightarrow C_2H_4O + H_2,$$

deren Gegenspiel relativ rasch zu einem manometrisch bequem meßbaren Gleichgewicht führen würde, lagert sich eine sehr langsame sekundäre Nebenreaktion, die Reduktion des Alkohols zu Äthan und Wasser:

$$C_2H_6O + H_2 = C_2H_6 + H_2O.$$

Mischungen von Aldehyddampf und Wasserstoff wurden bei konstantem Volumen an Nickelpulver zur Reaktion gebracht, und die zeitliche Änderung des Gesamtdruckes manometrisch verfolgt. Je nach der Zusammensetzung der Ausgangsmischung kommt nun der indirekte manometrische Effekt der Nebenreaktion verschiedenartig zum Ausdruck. Die Äthanbildung aus Alkohol und Wasserstoff bewirkt es, daß die Druck-Zeit-Kurven nach einem ersten stark gekrümmten Sturze, der wesentlich durch die Hauptreaktion bedingt ist, entweder in einen linearen, schwach nach abwärts geneigten Ast

[1]) Sabatier, C. r. 136, 738.

auslaufen, oder daß die Kurven nach dem anfänglichen starken Sturze ein **Minimum** durchlaufen, um dann in einen linearen, schwach aufwärts ziehenden Teil überzugehen. So mußte der Gesamtverlauf der beobachteten Druck-Zeit-Kurven herangezogen werden, um die Lage des Gleichgewichtes

$$C_2H_4O + H_2 \rightleftarrows C_2H_6O$$

rechnerisch zu ermitteln.

Um vorausgreifend die Lage des Gleichgewichtes, wie sie sich durch rechnerische Eliminierung der Nebenreaktion ergibt, kurz zu charakterisieren, seien folgende Zahlen angegeben, die sich aus dem Versuchsmaterial vorliegender Arbeit ergeben.

Werden äquimolekulare Mischungen von Wasserstoff und Aldehyddampf bei konstantem Druck von einer Atmosphäre über Nickel geleitet, so werden (unter Annahme unendlich großer Reaktionsgeschwindigkeit) bei den Temperaturen 120°, 140°, 160° die Gleichgewichtsausbeuten 86 Proz., 79 Proz. und 64 Proz. erreicht.

Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten für diese drei Temperaturen sind mit den (unsicheren) thermischen Konstanten der Reaktion im Einklang.

Der zu den Versuchen benutzte Apparat ist dem von Trautz[1]) für die Messung des Phosgengleichgewichtes verwendeten nachgebildet. Der Raum, in dem die Reaktion vor sich geht, ist durch eine Kapillare mit einem Quecksilbermanometer verbunden, an dem der Verlauf der Reaktion beobachtet werden kann. Bei dieser Anordnung ist also der auf höherer Temperatur befindliche Reaktionsraum nicht völlig gegen das Manometer abgeschlossen. Dies gibt zu zwei Fehlerquellen Veranlassung. Einerseits findet nämlich bei Druckänderungen ein Austausch zwischen dem Manometer und den im Reaktionsraum befindlichen Gasmengen statt, und andererseits kann von dem ziemlich leicht kondensierbaren Alkohol durch Diffusion ein Teil in die kälteren Teile des Apparates gelangen. Dadurch würde man infolge der durch die Kondensation bedingten Druckänderung ein falsches Bild von dem Verlauf der Reaktion erhalten. Die erste Fehlerquelle kann dadurch, daß man das

[1]) Trautz, Zeitschr. f. Elektrochemie 14, 534.

Volumen von Kapillare und Manometer gegenüber dem Reaktionsraum möglichst klein wählt, sehr gering gemacht werden und ist außerdem der Berechnung in ausgedehntem Maße zugänglich. Der zweiten Fehlerquelle kann man hinreichend begegnen, indem man ein längeres Stück der möglichst dünn gewählten Kapillaren auf der Temperatur des Reaktionsraumes hält, wodurch der Diffusionsweg zu den kälteren Teilen verlängert wird. Zudem wirkt der Diffusion des Alkohols auch die Reaktion selbst entgegen, indem durch die ständige Druckabnahme ein, wenn auch geringes, Strömen des in Manometer und Kapillare befindlichen Wasserstoffs gegen den Reaktionsraum hin hervorgerufen wird.

Außerdem ist es, eben wieder wegen der Kondensation des Alkohols in der Kapillare, nicht möglich, diesen Apparat zu Versuchen zu verwenden, in denen das Gleichgewicht von der Alkoholseite her nach dem Schema

$$C_2H_6O \longrightarrow C_2H_4O + H_2$$

erreicht wird. Man muß sich vielmehr darauf beschränken, aus dem Abklingen der Druckabnahme, das ein Aldehyd-Wasserstoffgemisch zeigt, auf die Lage des Gleichgewichtes zu schließen. Wird man jedoch für gewöhnlich schon ein Gleichgewicht als genügend sicher festgestellt betrachten dürfen, wenn gezeigt werden kann, daß die aus den einzelnen Versuchen auf diese Weise ermittelten Konstanten unter sich übereinstimmen und vor allem richtige thermodynamische Folgerungen ergeben, so wird man hier, wo, wie wir später sehen werden, durch das Spiel einer Nebenreaktion das Gleichgewicht gewissermaßen auch von der Alkoholseite her bestimmt werden konnte, das Vorhandensein eines wohl definierten Gleichgewichtes kaum bezweifeln können. Mit besonderem Nachdruck wurde auch noch nachzuweisen versucht, daß das Aufhören der Reaktionstätigkeit, ebensowenig wie durch den völligen Aufbrauch der einen Komponente, durch ein Erschlaffen des Katalysators, sondern eben nur durch die Nähe eines Gleichgewichtszustandes bedingt ist.

Der Apparat.

Fig. 1 zeigt den Apparat, wie er zur Untersuchung des Gleichgewichtes benutzt wurde. Die Größenverhältnisse der Zeichnung sind mehr durch die Rücksichtnahme auf Übersichtlichkeit als durch die tatsächlichen Abmessungen bedingt.

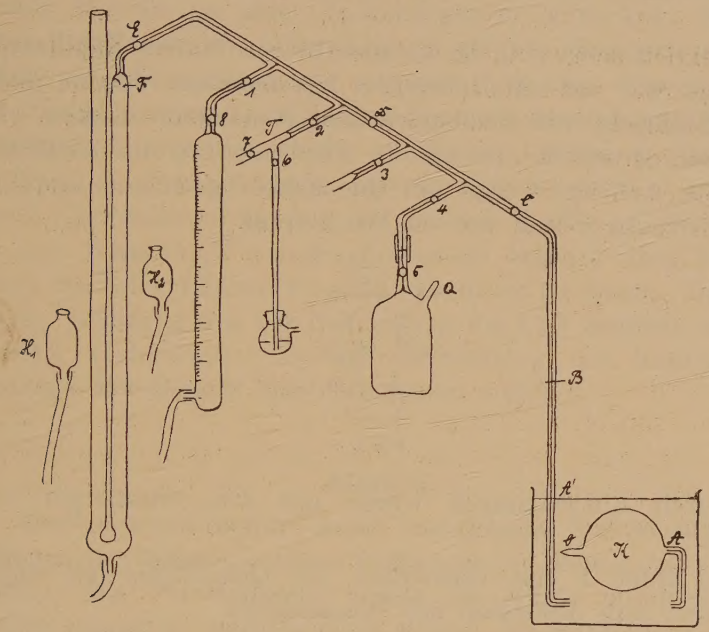

Fig. 1.

Kugel K ist der Reaktionsraum, durch ein mit Rührung versehenes Ölbad wurde sie auf der gewünschten Temperatur erhalten. Glaskörper C, D, E, 1, 2, 3, 4 mit den an seinen Abzweigungen befindlichen Gefäßen diente zum Abmessen und Einfüllen der reagierenden Stoffe, das an C, D, E sich anschließende Manometer endlich zur Beobachtung des Druckes.

Im einzelnen ist hiezu noch zu bemerken:

Die Kugel faßte etwa 190 ccm; sie trug zwei Rohransätze O und A. Das eine Rohr O, mit etwa 0,3 cm Durchmesser, diente zum Einführen des Katalysators und war während des Versuches zugeschmolzen. Von A ging ein Kapillarrohr aus, das

zunächst mehrmals um die Kugel gewunden war, dann bei A' das Ölbad verließ und durch Hahn C mit dem Glaskörper C, D, E verbunden war. Zwischen A' und C, bei B, war die Stelle, wo die Kugel zwecks Auswägung und Reinigung nach jedem Versuch abgenommen wurde. Der Durchmesser der Kapillare betrug 0,1 cm; nur in der Nähe von B war, des leichteren Verschmelzens halber, ein Durchmesser von 0,14 cm gewählt worden.

Der Glaskörper C, D, E, aus 0,1 cm weitem Kapillarrohr gefertigt, war auf ein Holzgerüst fest montiert, dessen Säulen zur Befestigung von Eudiometer und Manometer dienten. Die Hähne C, D und E und die die Abzweigungen abschließenden Hähne 1, 2, 3 und 4 sind mit Quecksilber gedichtete Kapillarhähne von der Form, wie sie Fig. 2 zeigt.

Fig. 2.

Durch Abzweigungen waren mit dem Glaskörper verbunden:

bei Hahn 1 eine Gasbürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit zum Abmessen des Wasserstoffs,

bei Hahn 2 ein T-Stück, das über Hahn 7 zum Wasserstoffentwickler, über Hahn 6 zu einem Schwefelsäureverschluß führte,

bei Hahn 3 ein zur Quecksilberluftpumpe führendes Glasrohr,

bei Hahn 4 das Aldehydvorratsgefäß.

Alle diese Teile sind mit dem Glaskörper dauernd verschmolzen; nur zwischen Hahn 4 und 5 war eine mit Marineleim gedichtete Kautschukverbindung.

Das Trockengefäß der Pumpe enthielt Chlorcalcium, da Phosphorpentoxyd mit Aldehyd reagiert.

Auf Hahn E folgte das Manometer. Seine Schenkel haben 0,8 cm lichte Weite. Eine Glasspitze F ermöglichte es, das Quecksilber immer so einzustellen, daß das Volumen des schädlichen Manometerraumes konstant blieb. Der Stand des beweg-

lichen Quecksilbermeniskus wurde durch ein Kathetometer abgelesen. Schnur, Rolle und Schnurklemme gestatteten bei der Gasbürette wie beim Manometer ein bequemes Einstellen des Quecksilbergefäßes.

Wasserstoff.

Der zur Reaktion dienende Wasserstoff wurde in einem großen U-Rohr an einer Nickelelektrode entwickelt. Durchleiten durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und durch ein Chlorcalciumrohr befreiten ihn vom Wasserdampf. An einer glühenden, 12 cm langen Kupferdrahtnetzspirale wurden eventuelle Spuren Sauerstoffs zu Wasser verbrannt, das dann in einem Chlorcalciumrohr zurückgehalten wurde. Das auf dieses Chlorcalciumrohr folgende T-Stück T (Fig. 1) ermöglichte es, den Wasserstoff bei geschlossenem Hahn 2 über Hahn 6 durch den Schwefelsäureverschluß austreten zu lassen. Dadurch konnte einerseits aus der Rohrleitung die Luft bequem entfernt werden, andererseits der zur Herstellung des Katalysators dienende Wasserstoff hier entnommen werden.

Aldehyd.

Der Aldehyd wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation des Kahlbaumschen Präparates in reinem Zustand erhalten. Die Vorratsflasche wurde zur Hälfte durch Rohr Q gefüllt, worauf Q zugeschmolzen wurde. Sie wurde dann mittels Kautschukschlauches mit Hahn 4 verbunden. Um den Aldehyd versuchsbereit zu bekommen, mußte nun noch die Luft aus der Flasche entfernt werden. Zu diesem Zweck wurde der Aldehyd zunächst durch Äther-Kohlensäurekältemischung gekühlt und das Gefäß mittels der Luftpumpe (Hahn 3, 4 und 5 geöffnet, alle anderen geschlossen) evakuiert. Dann wurde Hahn 4 geschlossen und der Aldehyd aus der Kältemischung genommen, damit er wieder etwas höhere Temperatur bekomme. Durch mehrmaliges Öffnen von Hahn 4 gegen die evakuierte Pumpe gelang es, die Luft vollständig zu entfernen.

Blinde Versuche zeigten, daß bei Aldehyd allein bis zu 160° durch katalytisches Nickel keine Reaktionen ausgelöst werden.

Katalysator.

Als Katalysator wurde Nickelschwarz verwendet. Dieses wurde aus Nickeloxyd — bereitet aus dem Nitrat durch nicht zu heftiges Glühen — durch Reduktion mit Wasserstoff zwischen 260° und 290° erhalten. Zu hohe Temperaturen liefern einen trägen Katalysator, während zu niedrige dem Nickel pyrophore Eigenschaften zu verleihen scheinen. Je frischer das Nickel, desto größer ist seine Wirksamkeit. Mehr als zwei Tage altes Nickel wirkt zu träge.

Das Nickel kann nur für Temperaturen unter 180° verwendet werden, da sonst die Zersetzung des Aldehyds in Methan und Kohlenoxyd ausgelöst wird.

Versuche, für höhere Temperaturen Kupfer als Katalysator zu verwenden, führten zu keinem Resultat.

Gang des Versuches.

Zunächst wurde die Kugel durch O mit dem Katalysator (etwa 0,06 g) beschickt, O geschlossen und die Kugel bei B mit dem Apparat verschmolzen. Das Aufblasen der einsinkenden erweichten Glasmasse wurde durch das Eudiometer bewerkstelligt. (Das Quecksilber war dabei herausgenommen worden; ein vorgeschaltetes Chlorcalciumrohr schützte vor Eindringen von Feuchtigkeit.)

Die nun auszuführende Füllung der Kugel mit dem Reaktionsgemisch wurde nach folgenden Richtlinien bewerkstelligt. Der Wasserstoff wird in der entsprechenden Menge im Eudiometer bereitgestellt, während die Kugel gleich mit der gewünschten Menge Aldehyd gefüllt wird. Da Aldehyd bei 20,8° C siedet, so kann in der Kugel durch den Aldehyddampf ein Druck bis zu 1 atm. erzeugt werden. Geringere Drucke erhält man durch entsprechende Kühlung des Aldehydgefäßes. Um das Reaktionsgemisch zu erhalten, muß dann nur noch der Wasserdampf in die Kugel gedrückt werden.

Die dabei vorzunehmenden Manipulationen sind im folgenden ausführlicher dargelegt.

Zunächst wurde die ganze Apparatur evakuiert; dabei waren die Hähne 4, 6 und 2 geschlossen, die übrigen geöffnet;

die Quecksilbergefäße des Manometers und Eudiometers waren möglichst tief gestellt. War völlig evakuiert, so wurde Hahn 3 geschlossen. Durch vorsichtiges Öffnen von Hahn 2 wurde nun etwas Wasserstoff in den Apparat gelassen. Im Manometer und Eudiometer wurde dabei das Quecksilber zur besseren Durchspülung auf und ab bewegt. Der Apparat wurde nun wieder evakuiert. War wieder völliges Vakuum erreicht, so wurde Hahn C geschlossen und hierauf Manometer und Eudiometer nochmals mit Wasserstoff durchspült und dann zum drittenmal evakuiert. Nun wurde durch abermaliges vorsichtiges Öffnen von Hahn 2 eine so große Menge Wasserstoff in das Eudiometer eingeführt, als man für den Versuch bereitstellen wollte. Der Druck, der möglichst nahe dem Barometerstand gewählt wurde, konnte am Manometer genau abgelesen werden. Barometerstand und Temperatur wurden notiert, Hähne 8 und 1 geschlossen. Der Wasserstoff war für den Versuch fertig.

Es war nun in ähnlicher Weise die Kugel mit der gewünschten Menge Aldehyd zu füllen. Bevor man daran ging, stellte man im Manometer einen Druck her, wie er als Partialdruck des Aldehyds bei Zimmertemperatur erwünscht und nach der für das Aldehydgefäß bereitgestellten Kältemischung zu erwarten war. Dies konnte dadurch erreicht werden, daß man etwas Wasserstoff durch Hahn 3 in die evakuierte Pumpe strömen ließ. (Im Manometer herrschte ja von vorher Wasserstoffdruck von 1 atm.) War der gewünschte Druck hergestellt, so wurde Hahn D geschlossen.

Es wurde nun zunächst die Kugel bei geöffneten Hähnen C und 3 (geschlossenen D und 4) evakuiert, dann 3 geschlossen und durch Öffnen von 4 und 5 etwas Aldehyd in die Kugel gebracht. Hahn 4 wurde wieder geschlossen und die Kugel nochmals evakuiert. So wurde die Kugel mehrmals mit Aldehyd ausgespült. Nachdem die Kugel ein letztes Mal evakuiert worden war, wurde das Aldehydreservoir in eine Kältemischung von einer Temperatur gebracht, wie sie dem gewünschten Partialdruck des Aldehyds entsprach, und (bei geschlossenem Hahn 3) Hahn 4 geöffnet. Hatte sich der Druck ausgeglichen, so wurde Hahn 4 und 5 wieder geschlossen. Nun wurde Hahn D vorsichtig geöffnet. Zeigte sich, daß das Quecksilber sich von der Spitze des Dornes F entferne, so mußte immer gleich durch

Heben oder Senken des Quecksilbergefäßes H_1 nachgerückt werden, damit sich die Grenzen des Aldehyds und Wasserstoffs bei D nicht allzusehr verschoben, und keine zu große Vermischung eintrat. Die vorher eingestellten Drucke stimmten übrigens mit den tatsächlich erreichten immer auf wenige Millimeter überein.

Die jetzt sich anschließende Vermischung des Wasserstoffs mit dem Aldehyd konnte sowohl in der Kälte als bei der Reaktionstemperatur vollzogen werden.

Im ersteren Fall wurde die Kugel durch Hahn D vom Manometer wieder abgetrennt und im Manometer durch Einführen von Wasserstoff über Hahn 2 ein Druck hergestellt, wie er nach der Mischung in der Kugel als Gesamtdruck bei Zimmertemperatur zu erwarten war. Dann wurde Hahn E geschlossen und nach Öffnen der Hähne D, 1 und 8 durch Heben des Quecksilbergefäßes H_2 der Wasserstoff in die Kugel getrieben. Hahn 1 und 8 werden wieder geschlossen, Hahn E vorsichtig geöffnet (eventuell Nachstellen des Quecksilbers im Manometer).

Damit war der Apparat zum Versuch vorbereitet. Die Hähne C, D und E blieben offen und ermöglichten es, den Verlauf der Reaktion am Manometer zu beobachten. Die Abzweigungen der von der Kugel zum Manometer führenden Kapillare waren durch die mit Quecksilber gedichteten Kapillarhähne 1, 2, 3, 4 geschlossen, die wie die gleichfalls mit Quecksilber gedichteten Hähne C, D und E hinreichend Schutz gegen Undichtigkeit gewährten.

Die Kugel wurde nun ins Ölbad gesenkt und langsam erwärmt. Durch die thermische Ausdehnung stieg zunächst der Druck; Gefäß H_1 mußte langsam gehoben werden, damit das Quecksilber den Dorn F nicht verließ. Mit steigender Temperatur begann alsbald die Reaktion; der Druck wuchs immer langsamer und fing endlich noch während des Steigens der Temperatur zu fallen an. War die Reaktionstemperatur erreicht, so war es nur noch nötig, die weitere Druckabnahme zu verfolgen und dabei zu verhindern, daß das Quecksilber sich vom Dorn F entferne. Die Geschwindigkeit der Reaktion nahm sehr rasch ab, doch dauerte es immer einige Stunden, bis die Druckabnahme klein genug wurde, daß man das Gleichgewicht als praktisch erreicht ansehen konnte. — Wurde die

Mischung erst bei der Reaktionstemperatur bewerkstelligt, so wurde, nachdem die Bürette und die Kugel bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff bzw. mit Aldehyd gefüllt und der Druck des Aldehyds, wie früher beschrieben, am Manometer gemessen worden war, Hahn C geschlossen, die Kugel ins Ölbad gesteckt und erwärmt. Inzwischen wurde im Manometer durch vorsichtiges Einführen von Wasserstoff über Hahn 2 ein Druck hergestellt, wie er als Partialdruck des Aldehyds bei der Reaktionstemperatur zu erwarten war. So konnte dann durch vorsichtiges Öffnen von C der Druck des Aldehyds gemessen und längere Zeit beobachtet werden. Eine Änderung des Druckes unter diesen Verhältnissen oder ein Druck, der mit dem zufolge der Temperaturerhöhung berechneten nicht übereinstimmte, hätte unerwünschte Nebenreaktionen erkennen lassen müssen. Natürlich nur solche, die mit einer Änderung der Molenzahl verbunden sind, wie der Zerfall des Aldehyds in Kohlenoxyd und Methan oder irgendwelche Kondensationsreaktionen; aber andere kommen auch kaum in Betracht. Nach dieser Probe wurde Hahn C abermals geschlossen und im Manometer durch Einführen von Wasserstoff aus Hahn 2 ein Druck hergestellt, wie er in der Kugel nach der Mischung zu erwarten war. Das Manometer wurde dann durch Hahn E abgeschlossen und die Mischung nach Öffnen der Hähne C, 1 und 8 durch Heben von Gefäß H_2 vollzogen. Hierauf wurde Hahn 1 wieder geschlossen und Hahn E vorsichtig geöffnet. Die Füllung des Apparates war hiermit wieder beendet, und es war nun nur noch nötig, die Druckabnahme zu beobachten.

Berechnung der Versuche.

Um die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O$$

zu berechnen, genügt es, außer den anfänglich in die Kugel gebrachten Mengen von Aldehyd und Wasserstoff die Gesamtzahl der im Gleichgewicht noch vorhandenen Moleküle zu kennen.

Da durch Vereinigung von einem Molekül Wasserstoff mit einem Molekül Aldehyd ein Molekül Alkohol entsteht, so ist die Menge des entstandenen Alkohols gleich der während der Re-

aktion erfolgten Gesamtverminderung der Moleküle zu setzen. Die im Gleichgewicht noch vorhandenen Mengen Aldehyd und Wasserstoff berechnen sich dann durch Subtraktion des entstandenen Alkohols von den ursprünglich eingeführten Mengen.

Wurden also a Moleküle Wasserstoff und b Moleküle Aldehyd ursprünglich eingeführt und sind am Ende der Reaktion noch c Moleküle in der Kugel, so sind $a + b - c$ Moleküle Alkohol entstanden und $c - b$ Moleküle Wasserstoff und $c - a$ Moleküle Aldehyd noch vorhanden.

c erhält man in einfacher Weise nach den Gasgesetzen aus dem Gleichgewichtsdruck, der Temperatur und dem Volumen der Kugel.

Das Volumen der Kugel wurde nach jedem Versuch durch Auswägen bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Kugel bei B abgenommen und einmal leer und ein zweites Mal mit Wasser gefüllt gewogen. Um das Volumen des eigentlichen Reaktionsraumes zu erhalten, mußten die 1,4 ccm, die die Kapillare AB faßte, in Abrechnung gebracht und außerdem berücksichtigt werden, daß infolge der thermischen Ausdehnung die ca. 190 ccm große Kugel bei der Reaktionstemperatur (120°—160°) ein um 0,5 ccm größeres Volumen faßte als bei Zimmertemperatur.

a und b, die ursprünglich eingeführten Mengen Wasserstoff und Aldehyd, wurden in der Weise, wie dies bei „Gang des Versuches“ angegeben ist, vor jeder Beobachtung bestimmt. Doch sind an diesen Größen wegen der Wechselwirkung zwischen der Kugel und dem Volumen des Manometers und der Kapillare einige Korrektionen anzubringen. Ihre Berechnung ist im folgenden Kapitel näher dargelegt.

Korrektion der durch die Kapillare bedingten Fehler.

Die Volumina der für die Korrekturen in Betracht kommenden Räume sind folgende:

AA′ 0,7 ccm; AB 1,4 ccm; BC 1,0 ccm; AD 2,6 ccm; A′C 1,7 ccm; EC 0,7 ccm; EF 1,6 ccm; A′F 4,0 ccm.

Im Gegensatz zu den tatsächlich eingeführten (korrigierten) Mengen a und b mögen im folgenden die anfänglich in Bürette und Kugel + Kapillare AD vorhandenen Mengen a′ und b′ ge-

nannt werden. a′ und b′ berechnen sich in einfacher Weise nach den Gasgesetzen:

$$a' = \frac{\varphi \cdot p_w}{R T_z}; \quad b' = \frac{(V + A D) p_a}{R T_z}.$$

Hier bedeuten:

φ das in der Bürette abgemessene Volumen,
p_w den Druck des Wasserstoffs,
$V + AD$ das um den Kapillarraum AD (2,6 ccm) vermehrte Volumen der Kugel,
p_a den Druck des Aldehydes,
T_z Zimmertemperatur,
R Gaskonstante.

Für die Mischung bei Zimmertemperatur berechnen sich nun die Korrekturen in folgender Weise.

Beim Überleiten des Wasserstoffs aus der Bürette in die Kugel wurde der gesamte Aldehyd in die Kugel gedrückt; vom Wasserstoff dagegen blieb ein Teil in der Kapillare AD zurück, und zwar waren dies

$$\frac{AD \cdot P}{R T_z}$$

Mole, falls P den Gesamtdruck der Mischung bezeichnet. In Manometer und in Kapillare ED war schon vorher Wasserstoff vom Drucke P eingeführt worden, wegen dieser Räume ist deshalb keine Korrektur anzubringen. Bei der nun folgenden Erwärmung auf die Reaktionstemperatur wurde etwas von dem Gemisch in die Kapillare gedrückt.

Es ist nun zu unterscheiden, ob der sich endlich einstellende Gleichgewichtsdruck P_g größer oder kleiner ist als der von der Mischung bei Zimmertemperatur ausgeübte Druck P.

Ist P_g kleiner als P, so wird im Verlauf der Reaktion der Druck P wieder erreicht. In dem Augenblick, in dem dies stattfindet, nimmt der ursprünglich in A′F befindliche Wasserstoff seinen alten Raum wieder ein. Sinkt nun der Druck noch weiter bis P_g, so wird aus A′F noch etwas Wasserstoff gesaugt, und zwar

$$\frac{(P - P_g) A' F}{R T_z}$$

Mole. Im Raum AA′ ist aber, wenn der ursprüngliche Druck P wieder erreicht ist, weniger Wasserstoff, und zwar statt

$$\frac{A\,A'P}{R\,T_z} \text{ nur } \frac{A\,A'P}{R\,T_r}$$

Mole, falls T_r die Reaktionstemperatur bedeutet. Es sind also, wenn der Druck P wieder erreicht ist aus A A'

$$\frac{A\,A'P}{R}\left(\frac{1}{T_z}-\frac{1}{T_r}\right)$$

Mole Wasserstoff in die Kugel gelangt. Bei der weiteren Abnahme bis P_g kommen noch hinzu

$$\frac{(P-P_g)\,A\,A'}{R\,T_r}$$

Mole. Somit ist also

$$a = a' - \frac{A\,D\,P}{R\,T_z} + \frac{(P-P_g)\,A'\,F}{R\,T_z} + \frac{A\,A'P}{R}\left(\frac{1}{T_z}-\frac{1}{T_r}\right) + \frac{P-P_g}{R\,T_r}\,A\,A'$$

$$b = b'.$$

Außer dem ersten Glied $\frac{A\,D\,P}{R\,T_z}$ sind die übrigen Korrektionsglieder fast zu vernachlässigen.

Ist P_g größer als P, so wird das aus der Kugel gedrängte Gemisch nicht wieder ganz resorbiert. Dieser Teil ist aber bei keinem Versuch so groß, daß die Grenze Mischung—Wasserstoff jenseits von A' zu liegen kommt. Es würde deshalb genügen, bei diesen Versuchen das Reaktionsvolumen bis auf 0,7 ccm (0,4 Proz. des Gesamtvolumens) unsicher zu lassen und einfach zu setzen

$$a = a' - \frac{A\,D\,P}{R\,T_z}; \quad b = b'.$$

Doch wurde auch bei diesen Versuchen, nach ähnlichen Gesichtspunkten wie oben, Korrektionen anzubringen versucht. Hier wäre eigentlich auch zu berücksichtigen, daß in dem aus der Kugel gedrängten Gemisch sich bereits etwas Alkohol befindet. Da jedoch das Hinausdrängen des Gemisches am Anfang der Reaktion stattfindet, wo erst wenig Alkohol gebildet und noch viel weniger zu der Kapillare hindurch diffundiert ist, so wird man wohl annehmen dürfen, daß deshalb nochmals Korrekturen anzubringen nicht notwendig ist. Ohne auf die Gedankengänge näher einzugehen, mögen hier gleich die Formeln mitgeteilt werden. Es wird

$$a = a' - \frac{A\,D\,P}{R\,T} - \frac{a'}{a'+b'}\left(A'F\frac{P_g - P}{R\,T_z} - \frac{A\,A'\,P}{R\,T_z} + \frac{A\,A'\,P_g}{R\,T_r}\right)$$

$$b = b' - \frac{b'}{a'+b'}\left(A'F\frac{P_g - P}{R\,T_z} - \frac{A\,A'\,P}{R\,T_z} + \frac{A\,A'\,P_g}{R\,T_r}\right).$$

Es kann hier noch der besondere Fall eintreten (bei Versuch X ist dies tatsächlich der Fall), daß $\frac{A\,A'\,P}{R\,T_z}$ größer ist als $A'F\frac{P_g - P}{R\,T_z} + \frac{A\,A'\,P_g}{R\,T_r}$, das heißt, daß die Zahl der ursprünglich in A A' befindlichen Mole größer ist als die Summe der nach A' F übergetretenen und bei P_g und T_r in A A' möglichen Mole. In diesem Fall muß dann der Überschuß

$$\frac{A\,A'\,P}{R\,T_z} - \left(\frac{A\,A'\,P_g}{R\,T_r} + \frac{A'F\,(P_g - P)}{R\,T_z}\right)$$

des ursprünglich in A A' befindlichen Wasserstoffs in die Kugel gedrückt worden sein. In diesem Fall ist

$$a = a' - \frac{A\,D\,P}{R\,T_z} + \frac{A\,A'\,P}{R\,T_z} - \left(\frac{A\,A'\,P_g}{R\,T_r} + \frac{A'F\,(P_g - P)}{R\,T_z}\right)$$

$$b = b'.$$

Für die Mischung bei der Reaktionstemperatur gestalten sich die Korrektionen folgendermaßen.

Wieder wurden in die Bürette a' Mole Wasserstoff und in die Kugel und Kapillare b' Mole Aldehyd gebracht. Wurde nun bei der Reaktionstemperatur der Wasserstoff in die Kugel gebracht, so gelangen wieder alle b' Mole Aldehyd in die Kugel, vom Wasserstoff aber bleiben in der Kapillare C A

$$\frac{P\,C\,A'}{R\,T_z} + \frac{P\,A\,A'}{R\,T_r}$$

Mole und in der Kapillare C D

$$\frac{p_a\,C\,D}{R\,T_z}$$

Mole, denn so viel Mole Aldehyd lagen die ganze Zeit links von Hahn C. Bei dem nun folgenden Sinken des Druckes P auf P_g werden

$$\frac{A'F\,(P - P_g)}{R\,T_z} + \frac{A\,A'\,(P - P_g)}{R\,T_r}$$

Mole Wasserstoff noch eingesaugt, so daß man endlich erhält:

$$a = a' - \left(\frac{P\,C\,A'}{R\,T_z} + \frac{P\,A\,A'}{R\,T_r} + \frac{p_a\,C\,D}{R\,T_z} \right) + \frac{(P - P_g)\,A'\,F}{R\,T_z} + \frac{(P - P_g)\,A\,A'}{R\,T_r}$$

$$b = b'.$$

Für die Wiedergabe der Versuchsergebnisse wurde folgende

Einteilung

gewählt:

Zunächst soll das Zahlenmaterial für den Verlauf der Druck-Zeitkurven der bei 140°, 160° und 120° angestellten Versuche gegeben werden.

In drei getrennten Abschnitten werden dann die Versuche bei 140°, 160° und 120° besprochen.

Hieran knüpft sich dann die Anwendung der van't Hoffschen Reaktionsisochore und des Nernstschen Wärmetheorems auf die Reaktion

$$C_2H_4O + H_2 \rightleftarrows C_2H_6O.$$

Hierauf wird versucht werden, den Beweis zu erbringen, daß das Aufhören der Reaktionstätigkeit durch die Nähe eines Gleichgewichtszustandes und nicht durch die Erschlaffung des Katalysators bewirkt ist.

In dem folgenden Abschnitt soll dann die Möglichkeit einer Nebenreaktion vom Standpunkt des Nernstschen Wärmetheorems aus betrachtet und auch eine experimentelle Bestätigung dafür zu erbringen versucht werden.

Hierauf folgen zwei Abschnitte, in denen über die Versuche, Kupfer als Katalysator zu verwenden, und über die Zersetzung des Aldehyds durch Nickel bei Temperaturen über 180° referiert werden soll.

Die Versuche bei 140°.

I.

Katalysator: Nickel, am Tage vorher 3 Stunden lang bei 280° reduziert.

Volumen der Kugel: 188,3 ccm bei 20°; 188,8 ccm bei 140°.

Wasserstoff: 48,3 ccm; 22,5°; 748,3 mm; 0,001 960 Mole.

Aldehyd: 190,9 ccm; 20,4°; 329,5 mm; 0,003 436 Mole.

Mischnng: bei 20,4°; Gesamtdruck 521,1 mm.

t:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
p:	615,3	584,8	566,3	552,0	539,7	532,1	526,5	522,2	518,2	515,4
t:	110	120	130	140	163	172				
p:	515,0	514,0	513,1	513,1	513,0	512,9				

$a = 0{,}001\,895$; $b = 0{,}003\,436$; $a + b = 0{,}005\,331$.

II.

Katalysator: Nickel, 2 Tage vorher 3 Stunden lang bei 280° reduziert.

Volumen der Kugel: 193,6 ccm bei 20°; 194,1 ccm bei 140°.
Wasserstoff: 75 ccm; 22°; 753,5 mm; 0,003 070 Mole.
Aldehyd: 196,2 ccm; 22°; 216,6 mm; 0,002 309 Mole.
Mischung: bei 22°; Gesamtdruck 505,5 mm.

t:	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90
p:	596,6	559,4	514,3	488,1	470,7	459,6	451,4	446,4	444,0	439,8
t:	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190
p:	437,9	436,4	435,0	433,9	433,7	432,1	431,4	430,8	429,4	429,4
t:	205									
p:	428,8									

$a = 0{,}003\,024$; $b = 0{,}002\,309$; $a + b = 0{,}005\,333$.

III.

Katalysator: Nickel, am Tage vorher 3 Stunden lang bei 280° reduziert.

Volumen der Kugel: 193,5 ccm bei 20°; 194,0 ccm bei 140°.
Wasserstoff: 72,7 ccm; 20,4°; 743,5 mm; 0,002 953 Mole.
Aldehyd: 196,1 ccm; 20°; 266,5 mm; 0,002 859 Mole.
Mischung: bei 20,2°; Gesamtdruck 544,5 mm.

t:	1	3,8	4,9	6,0	8,0	9,3	10,8	13	16	18
p:	699,2	671,1	654,4	647,7	630,7	620,4	611,1	599,5	584,1	576,7
t:	20	22	24	26	30	35	40	45	50	55
p:	567,7	560,3	554,4	548,5	539,2	527,8	519,2	511,1	503,7	497,8
t:	60	65	70	80	90	100	110	120	130	140
p:	493,0	489,0	484,4	476,9	471,0	466,2	461,7	458,4	455,5	452,6
t:	150	160	170	213	219	225	229	238	244	
p:	449,9	448,1	445,8	439,8	439,6	436,5	436,3	436,4	437,3	

$a = 0{,}002\,911$; $b = 0{,}002\,859$; $a + b = 0{,}005\,770$.

IV.

Katalysator: Nickel, am Tage vorher 3 Stunden lang bei 280° reduziert.

Volumen der Kugel: 193,5 ccm bei 20°; 194,0 ccm bei 140°.
Wasserstoff: 35,1 ccm; 20,4°; 755,6 mm; 0,001 448 Mole.
Aldehyd: 196,1 ccm; 20,5°; 389,1 mm; 0,004 167 Mole.
Mischung: bei 20,5°; Gesamtdruck 526,3 mm.

t:	5	10	15	20	35	45	55	70	80	90
p:	699,0	680,6	664,0	651,7	620,4	609,1	599,3	590,4	585,1	582,2
t:	100	110	120	130	140	150	159	173	183	
p:	578.2	577,5	576,6	575,6	575,4	575,2	575,3	575,3	575,7	

$a = 0{,}001372$; $b = 0{,}004162$; $a + b = 0{,}005534$.

V.

Katalysator: Nickel, 2 Tage vorher 3 Stunden lang bei 280° reduziert.
Volumen der Kugel: 193,3 ccm bei 20°; 193,8 ccm bei 140°.
Wasserstoff: 29,1 ccm; 23,0°; 756,2 mm; 0,001 192 Mole.
Aldehyd: 195,9 ccm; 22,8°; 203,8 mm; 0,002 163 Mole.
Mischung: bei 22,6°; Gesamtdruck 315,9 mm.

t:	0	11	20	30	40	52	60	70	80	92
p:	381,8	359,0	345,4	333,9	326,3	318,6	315,6	312,8	309,5	307,7
t:	100	155	165	174						
p:	306,8	305,0	304,9	304,9						

$a = 0{,}001153$; $b = 0{,}002163$: $a + b = 0{,}003316$.

VI.

Katalysator: Nickel, am Tage vorher 2 Stunden lang bei 260° reduziert.
Volumen der Kugel: 193,9 ccm bei 20°; 194,4 ccm bei 140°.
Wasserstoff: 72,9 ccm; 19°; 745,2 mm; 0,002 982 Mole.
Aldehyd: 196,5 ccm; 19,2°; 269,2 mm; 0,002 912 Mole.
Mischung: bei 19,1°; Gesamtdruck 549,3 mm.

t:	2	3	4	5	6	7,5	9	12	19 5	23,5
p:	685,4	669,4	656,5	644,4	632,5	620,5	608,9	588,4	536,4	526,5
t:	25,2	28	34	43	55	65	76	85	95	105
p:	521,7	516,7	505,3	494,5	482,6	478,4	469,5	465,5	462,1	457,8
t:	115	130	147	167	182	195	211	229	242	255
p:	456,0	453,3	449,8	447,1	445,2	444.0	442,6	440,3	438,7	438,2
t:	271	286	303	330	345					
p:	436,7	435,9	434,2	435,6	434,8					

$a = 0{,}002940$; $b = 0{,}002912$; $a + b = 0{,}005852$.

Die Versuche bei 160°.

VII.

Katalysator: Nickel, zwei Tage vorher 2 Stunden lang bei 260° reduziert.

Volumen der Kugel: 178,3 ccm bei 20°: 178,8 ccm bei 160°.

Wasserstoff: 51,4 ccm; 19°; 747.8 mm; 0,002110 Mole.

Aldehyd: 180,9 ccm; 19°; 305,4 mm; 0,003032 Mole.

Nach dem Erwärmen auf die Reaktionstemperatur war der Druck des Aldehydes:

Temp.	gef.	ber.	Zeit
160,0°	452,3	452,9	
160,1°	452,7	453	25 Min. später

Mischung: bei 160°; Gesamtdruck 771,5 mm.

t:	10	16	20	25	30	35	40	45	55	65
p:	722,8	688,9	672,0	652 9	638,3	626,4	616,2	606,3	591,8	579,2
t:	75	85	95	105	115	128	146	165	175	187
p:	568,9	560,1	552,9	547,4	541,8	535,6	526,8	524,7	523,1	520,2
t:	195	205	215	225	235	245	258	272	280	293
p:	519,0	517,8	515,8	514,2	513,4	511,9	510,5	509,8	509,3	508,8
t:	300	310	320	330	340					
p:	508,6	507,7	507,8	506,9	506,4					

$a = 0{,}002084$; $b = 0{,}003032$; $a + b = 0{,}005116$.

VIII.

Katalysator: Nickel, am Tage vorher 2 Stunden lang bei 260° reduziert.

Volumen der Kugel: 193,7 ccm bei 20°: 194,2 ccm bei 160°.

Wasserstoff: 51,1 ccm; 18°; 754 mm: 0,002122 Mole.

Aldehyd: 196,3 ccm; 17,4°; 222,4 mm; 0,002409 Mole.

t:	3	5	6,5	8,2	11	13	17	19	24	26
p:	611,9	598,3	588,8	578,7	563,9	553,6	540,2	530,6	515,0	509,3
t:	31	40	50	60	71	80	90	100	111	120
p:	498,1	481,0	465,5	453,2	441,7	435,3	427,6	421,7	416,1	413,0
t:	130	180	190	200	210	220	239	257	272	282
p:	409,7	399,4	397,9	396,9	396,4	395,1	393,5	392,5	391,8	391,3
t:	302	320	356	387	420					
p:	390,5	390.1	388,6	386,2	385,1					

$a = 0{,}002105$; $b = 0{,}002409$; $a + b = 0{,}004514$.

IX.

Katalysator: Nickel, am selben Tag 2 Stunden lang bei 260° reduziert.

Volumen der Kugel: 193,6 ccm bei 20°; 194,1 ccm bei 140°.
Wasserstoff: 74,7 ccm; 22°; 753,5 mm; 0,003058 Mole.
Aldehyd: 196,2 ccm; 21,6°; 203,5 mm; 0,002172 Mole.
Mischung: bei 21,5°; Gesamtdruck 492,2 mm.

t:	16,8	19	23,3	28	35	40	45	50	55	60
p:	639,0	615,1	580.0	552,1	522,9	507.3	495,1	485,5	477.2	470,8
t:	70	80	90	100	110	120	130	141	150	160
p:	461,4	452,6	446,9	443.0	439,5	436.9	432.5	432,7	431.2	429,9
t:	173	180	190	200	210	220	230	240	250	260
p:	429,2	428,2	427.1	426,8	426,0	426,2	424,8	424,6	424.5	424,0
t:	270	280	290	300						
p:	423,1	422,8	422,2	422,0						

$a = 0.002995$; $b = 0{,}002172$; $a + b = 0{,}005167$.

X.

Katalysator: Nickel, am selben Tage bei 260° 2 Stunden lang reduziert.

Volumen der Kugel: 178,2 ccm bei 20°; 178,7 ccm bei 140°.
Wasserstoff: 34.3 ccm; 22°; 757,9 mm; 0,001412 Mole.
Aldehyd: 180,8 ccm; 21,3°; 334.5 mm; 0,003294 Mole.
Mischung: bei 21.6°; Gesamtdruck 480.7 mm.

t:	1	5	10	15	20	25	30	35	40	50
p:	606,8	591.4	575,2	562,0	550,7	542,3	535,4	528,8	524,9	516,5
t:	60	70	80	90	105	117	129	140	155	175
p:	510,2	505,4	501,9	499,5	497,2	496,2	495,8	494,3	494,4	494.5
t:	196	315								
p:	495,2	495,4								

$a = 0{,}001346$; $b = 0{,}003294$; $a + b = 0{,}004640$.

XI.

Katalysator: Nickel am selben Tag 2 Stunden lang bei 260° reduziert.

Volumen der Kugel: 176.3 ccm bei 20°; 176,8 ccm bei 140°.
Wasserstoff: 24,7 ccm; 20,3°; 756.0 mm; 0,001020 Mole.
Aldehyd: 178,9 ccm; 19,8°, 413,0 mm; 0,004044 Mole.
Mischung: bei 19,8°; Gesamtdruck 517,1 mm.

t:	5	11	15	20	25	30	35	45	55	65
p:	672,8	660,7	653,9	647,0	641,0	635,8	632,1	624,6	619,9	616,4

t:	75	90	116	133	150	166	185	203	228
p:	613,4	610,8	608,6	607,8	608,7	609,0	609,8	610,4	611,3

$a = 0{,}000943$; $b = 0{,}004031$; $a + b = 0{,}004974$.

XII.

Katalysator: Nickel, am selben Tage 2 Stunden lang bei 260° reduziert.

Volumen der Kugel: 178,6 ccm bei 20°; 179,1 ccm bei 160°.

Wasserstoff: 40,4 ccm; 20,2°: 752,7 mm; 0,001662 Mole.

Aldehyd: 191,2 ccm; 20°; 343,4 mm; 0,003403 Mole

Nach dem Erwärmen war der Druck des Aldehydes:

Temp.	gef.	ber.
159,8	506,9	507,2

Mischung: bei 160°; Gesamtdruck 754,6 mm.

t:	1	5	10	15	20	25	30	35	45	55
p:	701,8	664,4	635,5	617,4	605,1	596,0	588,4	582,3	573,6	567,6

t:	66	80	95	112	134	160
p:	563,4	559,5	557,2	556,0	556,5	557,7

$a = 0{,}001616$; $b = 0{,}003403$; $a + b = 0{,}005019$.

XIII.

Katalysator: Nickel, am Tage vorher bei 300° reduziert.

Volumen der Kugel: 178,4 ccm bei 20°; 178,9 ccm bei 160°.

Wasserstoff: 73,5 ccm; 20,9°; 750,7 mm; 0,003009 Mole.

Aldehyd: 191,0 ccm; 20,5°; 218,2 mm; 0,002157 Mole.

Mischung: bei 160°; Gesamtdruck 774,0 mm.

t:	5,5	9,6	15	20	25	30	35	40	45	50
p:	735,9	685,0	648,9	627,0	611,0	599,3	588,9	580,8	573,7	567,4

t:	55	60	70	80	90	100	110	120	180	210
p:	562,5	558,9	549,6	543,2	537,7	533,7	529,6	527,2	515,1	509,7

t:	230	250	275	295	325	396
p:	507,9	506,0	504,2	503,3	502,1	499,4

$a = 0{,}002982$; $b = 0{,}002157$; $a + b = 0{,}005139$.

XIV.

Katalysator: Nickel, am Tage vorher bei 280° reduziert.

Volumen der Kugel: 178,3 ccm bei 20°; 178,8 ccm bei 160°.

Wasserstoff: 72,2 ccm; 21,3°; 751,6 mm; 0,002955 Mole.
Aldehyd: 180,9 ccm; 21°; 194,8 mm; 0,001921 Mole.
Mischung: bei 160°; Gesamtdruck 733,8 mm.

t:	10	15	20	30	40	50	61	70	80	90
p:	707,3	677,8	656,5	626,4	603,8	587,8	573,7	564,4	555,9	548,9
t:	101	120	135	155	180	201	220	245	266	301
p:	542,0	532,6	527,0	520,4	513,5	508,5	504,8	500,9	497,6	493,3
t:	340	375								
p:	489,7	486,4								

$a = 0{,}002927$; $b = 0{,}001921$; $a + b = 0{,}004848$

Die Versuche bei 120°.

XV.

Katalysator: Nickel, am Tage vorher 3 Stunden lang bei 280° reduziert.
Volumen der Kugel: 178,0 ccm bei 20°; 178,5 ccm bei 120°.
Wasserstoff: 55,5 ccm; 22,6°; 750 mm; 0,002257 Mole.
Aldehyd: 180,6 ccm; 22,3°; 300,3 mm; 0,002944 Mole.
Mischung: bei 120°; Gesamtdruck 709,7 mm.

t:	5	10	15	21	25	30	40	51	60	72
p:	684,1	673,6	665,9	658,0	653,3	647,7	637,4	627,5	619,6	609,6
t:	80	140	155	180	201	220	240	250	270	300
p:	603,9	562,2	553,7	543,2	534,3	526,9	519,9	516,5	509,8	500,7
t:	360	420	470							
p:	484,8	471,5	463,4							

$a = 0{,}002238$; $b = 0{,}002944$; $a + b = 0{,}005182$.

XVI.

Katalysator: Nickel, am Tage vorher 3 Stunden lang bei 280° reduziert.
Volumen der Kugel: 188,7 ccm bei 20°; 189,2 ccm bei 120°.
Wasserstoff: 48,7 ccm; 20°; 755,1 mm; 0,002011 Mole.
Aldehyd: 191,3 ccm; 19,9°; 328,9 mm; 0,003443 Mole.
Mischung: bei 120°; Gesamtdruck 702 mm.

t:	5	10	15	20	25	35	46	55	145	175
p:	694,6	686,9	680,5	673,9	668,6	658,4	647,9	639,3	585,1	566,1
t:	205	236	275	317	415					
p:	553,9	543,1	530,9	518,9	493,9					

$a = 0{,}001986$; $b = 0{,}003443$; $a + b = 0{,}005429$.

In diesen Tabellen bedeutet: t die Zeit, p den in mm gemessenen Druck, a die ursprünglich eingeführten Mole Wasserstoff, b die ursprünglich eingeführten Mole Aldehyd.

Besprechung der Versuche bei 140°.

Betrachtet man die Gestalt der Druck-Zeitkurven, so kann man zwei Grenztypen unterscheiden.

Zunächst nimmt der Druck bei allen Versuchen sehr rasch ab, dann verlangsamt sich die Reaktion, und in der dritten Stunde ist die Druckabnahme nur noch sehr gering. Eine völlige Druckkonstanz wird fast nie erreicht. Gegen Ende der Reaktion beobachtet man bei einem Teil der Versuche

eine ständige, kleine, fast lineare Druckabnahme,

bei einer anderen Gruppe von Versuchen dagegen

ein leichtes, ständiges Wiederansteigen des Druckes.

Bei der zweiten Klasse von Versuchen besitzt die Druck-Zeitkurve ein Minimum.

Als Beispiel für die erste Gruppe sei in Fig. 3 die Druckkurve für Versuch IX, für die zweite Gruppe in Fig. 4 die Kurve für Versuch XI graphisch wiedergegeben.

Für einen Teil der Versuche ist übrigens gegen Ende der Reaktion der Druck praktisch konstant.

Dieses ganze Verhalten der Kurven weist offenbar darauf hin, daß neben der Hauptreaktion noch Nebenreaktionen mit im Spiele sind. Es glückte später unter Annahme einer einzigen bestimmten Nebenreaktion, nicht nur das gesamte Beobachtungsmaterial unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu ordnen, sondern auch den Wert der Gleichgewichtskonstanten innerhalb engerer Grenzen festzulegen. Doch soll dies in einem späteren Abschnitt abgehandelt werden. In dem folgenden soll nur gezeigt werden, wie man ganz allgemein, ohne bestimmte Annahmen über die Art der Nebenreaktion, die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten mit einiger Sicherheit von ihrem irreführenden Einfluß befreien kann.

1. Ermittelung des Gleichgewichtdruckes.

Man wird zunächst annehmen dürfen, daß der Einfluß der Nebenreaktion um so kleiner ist, je weniger Zeit dieser zur

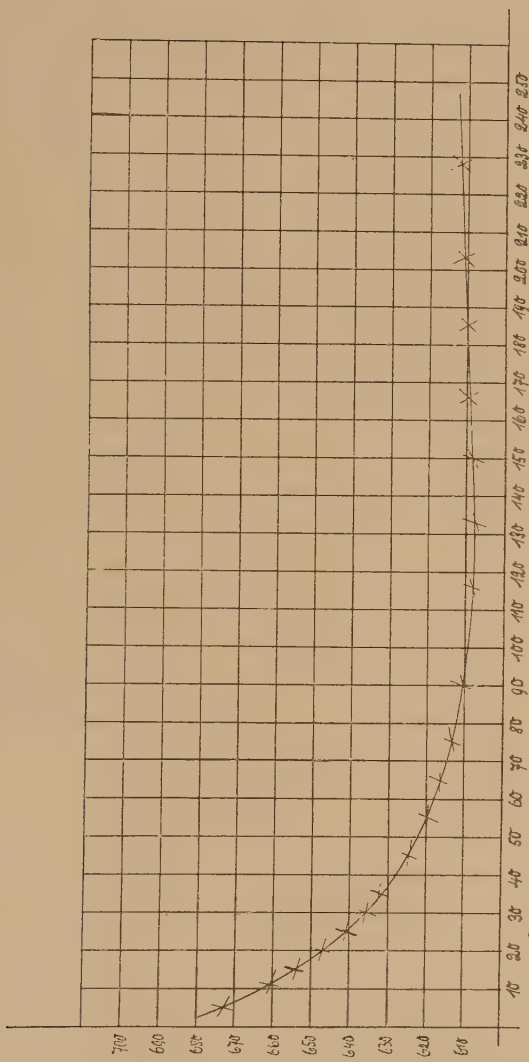

Fig. 4.

Verfügung stand, ihre Wirkung auszuüben. Es wird deshalb jenen Versuchen der Vorzug zu geben sein, bei denen innerhalb kurzer Zeit die Reaktionstätigkeit gering genug wurde,

daß sie eine kaum mehr nennenswerte Druckänderung hervorrief. Stellt man das Material nach diesem Gesichtspunkt zusammen, so ergibt sich folgende Tabelle:

Nr.	v	Zeit	v_2	Zeit	$\frac{v_1}{v_2}$	Bemerkungen
I	3	0—10	0.005	130—172	600	Der Druck bleibt zuletzt $^3/_4$ Std. lang auf 0,2 mm konstant.
II	7,5	5—10	0,08	130—170	95	In der 4. Stunde v immer noch 0,06.
III	10	1—6	0,25	130—170	40	In der 4. Stunde v 0,2; in der 5. Stunde gelinde Zunahme, 0,07 mm/min.
IV	3,7	5—10	0,02	130—150	200	In der 4. Stunde Zunahme 0,015 mm/min.
V	2	0—11	0,005	155—174	400	Druck zuletzt 20 Min. auf 0,1 mm konstant.
VI	9,7	2—12	0,15	130—182	65	In der 4. Stunde Druckabnahme 0,1 mm/min, später geringe Druckzunahme.
IX	9,1	16,8—23,3	0,13	130—180	70	In der 4. Stunde v 0,06; in der 5. Stunde 0,04.
X	3,5	1—10	0,15	129—140	22	Noch in der 3. Stunde beginnt ein äußerst geringes Ansteigen des Druckes, das zunächst 0,016 mm/min beträgt, später aber in 2 Stunden nur 0,2 mm ausmacht (0,0017).
XI	2,0	5—11	—	—	—	Nach 2 Stunden ziemlich lebhafter Reaktion kräftige Druckzunahme.

In der Tabelle bedeutet v_1 die in mm/min gemessene Geschwindigkeit der Druckabnahme am Anfang der Reaktion, v_2 die Geschwindigkeit nach Verlauf von 2 Stunden. Die hinter den v-Kolumnen stehenden Zahlen geben die Zeiten an, die zur Berechnung dieser Geschwindigkeiten benutzt wurden. Die Kolumne $\frac{v_1}{v_2}$ zeigt, um das Wievielfache die Geschwindigkeit in den ersten beiden Stunden abnahm. Dieser Quotient wird ein direktes Maß für die Zuverlässlichkeit des Versuches zur Berechnung der Konstanten sein.

Man sieht zunächst, daß die Versuche I, IV und V erhöhtes Zutrauen gegenüber den anderen verdienen. Zu diesen darf man auch noch Versuch X stellen, bei dem in rascher Reaktion ein Minimum erreicht wird, auf das eine äußerst geringe Druckzunahme (1,1 mm in 3 Stunden) folgt.

Berechnet man aus den kleinsten beobachteten Drucken die Konstanten

$$K = \frac{(c - a)(c - b)}{(a + b - c) \cdot v},$$

so erhält man

I	IV	V	X	II	III	VI	IX	XI
$2{,}0.10^{3}$	$2{,}1.\bar{1}0^{3}$	$0{,}84.\bar{1}0^{3}$	$1{,}3.10^{3}$	$0{,}4.\bar{1}0^{3}$	$0{,}3.10^{3}$	$0{,}25.10^{3}$	$0{,}5.10^{3}$	3.10^{3}

Man sieht deutlich, wie die als zuverlässiger ermittelten Versuche I, IV, V und X für die Konstante bedeutend engere Grenzen ziehen als die Versuche II, III, VI. IX und XI.

Es fragt sich nun, ob es möglich ist, auch bei diesen Versuchen den schädlichen Einfluß der Nebenreaktion wenigstens einigermaßen zu eliminieren.

Man wird annehmen dürfen, daß zu Anfang der Reaktion für die Gestaltung der Druckkurve nur die hier mit ziemlicher Geschwindigkeit verlaufende Reaktion

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O$$

in Betracht kommt, daß dagegen die bedeutend langsamer verlaufende Nebenreaktion hier noch nicht imstande ist, einen merkbaren Einfluß auszuüben.

Sollte es nun möglich sein, den Kurvenzug in eine Gleichung zu kleiden, so wird man auch bei den Versuchen II, III, VI, IX und XI den der Hauptreaktion allein entsprechenden Enddruck aus der am Anfang der Reaktion sich zeigenden Druckabnahme extrapolieren können.

Die Reaktion verläuft unter Anwendung eines Katalysators, also für die Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System. Es ist daher das Fortschreiten der Reaktion nicht in der gewöhnlichen Weise zu berechnen. Immerhin wird man so viel sagen können, daß die Geschwindigkeit der Druckabnahme der Entfernung vom Gleichgewichtsdruck ungefähr proportional sein wird:

$$-\frac{dp}{dt} = (p - C) \cdot k.$$

Hier ist k ein Proportionalitätsfaktor, C der zu extrapolierende Gleichgewichtsdruck. Durch Integration und entsprechende Wahl der Konstanten bekommt man schließlich eine Gleichung:

$$p = A \cdot 10^{B \cdot t} + C.$$

Diese Gleichung wird zuerst ihre Brauchbarkeit an den Versuchen I, IV, V und X zu erweisen haben. Da bei diesen der Einfluß der Nebenreaktion nur gering zu sein scheint, so wird man verlangen dürfen, daß hier die gesamte Druckkurve gut wiedergegeben werden muß.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, wie weit dies der Fall ist.

I.

$$p' = 102{,}7 \cdot 10^{0{,}01353 \cdot t} + 511{,}1.$$

t:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
p:	615,3	584,8	566,3	552,0	539,7	532,1	526,5	522,2	518,2	515,4
p':	613,8	586,3	566,2	551,4	540,6	532,7	526,9	522,7	519,6	515,6
Δ:	+ 1,5	— 1,5	+ 0,1	+ 0,6	— 0,9	— 0,6	— 0,4	— 0,5	— 1,4	— 0,2

t:	110	120	130	140	163	172
p:	515,0	514,0	513,1	513,1	513,0	512,9
p':	514,3	513,5	512,9	512,4	511,7	511,6
Δ:	+ 0,7	+ 0,5	+ 0,2	+ 0,7	+ 1,3	+ 1,3

IV.

$$p' = 151 \cdot \overline{10}^{0{,}015 \cdot t} + 574{,}6.$$

t:	5	10	15	20	35	45	55	70	80	90
p:	699,0	680,6	664,0	651,7	620,4	609,1	599,3	590,4	585,1	582,2
p':	701,6	681,5	664,6	650,4	619,7	606,5	597,2	588,0	584,1	581,4
Δ:	— 2,6	— 0,9	— 0,6	+ 1,3	+ 0,7	+ 2,6	+ 2,1	+ 2,4	+ 1,0	+ 0,8

t:	100	110	120	130	140	150	159
p:	578,2	577,5	576,6	575,6	575,4	575,2	575,3
p':	579,4	578,0	577,0	576,3	575,8	575,5	575,2
Δ:	— 1,2	— 0,5	— 0,4	— 0,7	— 0,4	— 0,3	+ 0,1

V.

$$p' = 78{,}4 \cdot 10^{0{,}0141 \cdot t} + 304{,}2.$$

t:	0	11	20	30	40	52	60	70	80	92
p:	381,8	359,0	345,4	333,9	326,3	318,6	315,6	312,8	309,5	307,7
p':	382,6	359,0	345,1	333,8	325,5	318,7	315,3	312,3	310,0	308,2
Δ:	— 0,8	0,0	+ 0,3	+ 0,1	+ 0,8	— 0,1	+ 0,3	+ 0,5	— 0,5	— 0,5

t:	100	155	165	174
p:	306,8	305,0	304,9	304,9
p':	307,6	304,7	304,6	304,5
Δ:	— 0,8	+ 0,3	+ 0,3	+ 0,4

X.

$$p' = 114{,}3 \cdot \overline{10}^{0{,}01508 \cdot t} + 494{,}9 .$$

t:	1	5	10	15	25	35	50	60	70	80
p:	606,8	591,4	575,2	562,0	542,3	528,8	516,5	510,2	505,4	501,9
p':	605,3	591,0	575,6	562,8	542,9	528,8	515,0	509,1	505,0	502,0
Δ:	+ 1,5	+ 0,4	— 0,4	— 0,8	— 0,6	0,0	+ 1,5	+ 1,1	+ 0,4	— 0,1

t:	90	105	117	129	140	155	196
p:	499,5	497,2	496,2	495,8	494,3	494,4	495,2
p':	499,9	497,9	496,6	496,2	495,8	495,4	495,0
Δ:	— 0,4	— 0,7	— 0,4	— 0,4	— 1,5	— 1,0	+ 0,2

Man sieht, daß die berechneten Werte mit den gefundenen recht gut im ganzen Verlauf übereinstimmen.

Bei den Kurven von II, III, VI und IX kann die gesamte Druckabnahme nicht annähernd in gleicher Weise wiedergegeben werden. Die Abnahme ist im späteren Verlaufe fast linear und verlangt eine ganz andere Gleichung als die erste Hälfte. Man wird aber annehmen dürfen, daß der Endwert, den die Kurve in ihrer ersten Hälfte anzustreben scheint, als der Gleichgewichtsdruck anzusehen ist, da hier die Nebenreaktion noch geringen Einfluß hat.

Man erhält folgende Extrapolationsformeln.

II.

$$p' = 200{,}0 \cdot \overline{10}^{0{,}0203 \cdot t} + 437{,}9 .$$

t:	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90
p:	596,6	559,4	514,3	488,1	470,7	459,6	451,4	446,5	444,0	439,8
p':	596,3	563,3	516,5	487,1	468,8	457,2	450,0	445,5	442,7	440,9
Δ:	+ 0,3	— 3,9	— 2,2	+ 1,0	+ 1,9	+ 2,4	+ 1,4	+ 1,0	+ 1,3	— 1,1

t:	100	110	120	130	150
p:	437,9	436,4	435,0	433,9	432,1
p':	439,8	439,1	438,6	438,4	438,1
Δ:	— 1,9	— 2,7	— 3,6	— 4,5	— 6,0

III.

$$p' = 225{,}3 \cdot \overline{10}^{0{,}0215 \cdot t} + 482{,}7 .$$

t:	1	3,8	6	10,8	13	16	22	26	35	45
p:	699.2	671,1	647,7	611,1	599,5	584,1	560,3	548,5	527,8	511,1
p':	697,2	669,2	650,0	608,9	601,0	584,8	558,5	544,9	522,6	507,0
Δ:	+ 2,0	+ 1,9	— 2,3	+ 2,2	— 1,5	— 0,7	+ 1,8	+ 3,6	+ 5,2	+ 4,1

t:	55	60	70	80	90
p:	497,8	493,0	484,4	476,9	471,0
p':	497,5	494,3	489,7	487,0	485,3
Δ:	+ 0,3	— 1,3	— 5,3	— 10,1	— 14,3

VI.

$$p' = 240{,}0 \cdot \overline{10}^{0{,}0281 \cdot t} + 473{,}6 .$$

t:	2	3	4	5	7,5	9	12	23,5	25,2	28
p:	685,4	669,4	656,5	644,4	620,5	608,9	588,4	526,5	521,7	516,7
p':	684,5	671,4	658,9	647.3	621,4	607,7	584,1	526,0	520,7	512,8
Δ:	+ 0,9	— 2,0	— 2,4	— 2,9	— 0,9	+ 1,2	+ 4,3	+ 0,5	+ 1,0	+ 3,9

t:	34	43	55	65	76	85	95
p:	505,3	494,5	482,6	478,4	469,5	465,5	462,1
p':	500,2	488,5	480,4	477,2	475,4	474,6	474,1
Δ:	+ 5,1	+ 6,0	+ 2,2	+ 1,2	— 5,9	— 9,1	— 12

IX.

$$p' = 436{,}5 \cdot \overline{10}^{0{,}0209 \cdot t} + 441{,}8 .$$

t:	16,8	19	23,3	28	35	40	45	50	55	60
p:	639,0	615,1	580,0	552,1	522,9	507,3	495,1	485,5	477,2	470,8
p':	636,8	616,9	584,4	554,3	523,1	505,4	492,0	481,2	473,2	466,2
Δ:	+ 2,2	— 1.8	— 4,4	— 2,2	— 0,2	+ 1,9	+ 3,1	+ 4,3	+ 4,0	+ 4,6

t:	70	80	90	100	110	120	130
p:	461,4	452,6	446,9	443,0	439,5	436,9	434,5
p':	456,9	451,1	447,5	445,8	444,0	442,9	442,6
Δ:	+ 4,5	+ 1,5	— 0,6	— 2,8	— 5,5	— 6,0	— 8,1

XI.

$$p' = 77{,}43 \cdot 10^{0{,}01377 \cdot t} + 606{,}3 .$$

t:	5	11	15	20	25	35	45	55	65	75
p:	672,8	660,7	653,9	647,0	641,0	632,1	624,6	619,9	616,4	613,4
p':	672,4	660,9	654,4	647,4	641,3	631,8	624.9	619,8	616,2	613,5
Δ:	+ 0,4	— 0,2	— 0,5	— 0,4	— 0,3	+ 0,3	— 0,3	+ 0,1	+ 0,2	— 0,1

t:	90	116	133	150	185	203	228
p:	610,8	608,6	607,8	608,7	609,8	610,4	611,3
p':	610,8	608,3	607,4	607,0	606,5	606,4	606,4
Δ:	0,0	+ 0,3	+ 0,4	+ 1,7	+ 3,3	+ 4,0	+ 4,9

Wie man sieht, geben die Gleichungen

$$p' = A \cdot \overline{10}^{B\,t} + C,$$

die bei den Versuchen I, IV, V und X das ganze Gebiet umfaßten, bei den Versuchen II, III, VI, IX und XI zwar anfangs noch ziemlich gute Übereinstimmung, weisen aber gegen Ende eine immer größer werdende Diskrepanz auf.

Nach dem früher Dargelegten wird man aus den so extrapolierten Enddrucken c berechnen dürfen. Man erhält dann folgende Konstanten:

II	III	VI	IX	XI
$0{,}7 \cdot \overline{10}^3$	$1{,}33 \cdot \overline{10}^3$	$0{,}95 \cdot \overline{10}^3$	$1{,}06 \cdot \overline{10}^3$	$2{,}9 \cdot \overline{10}^3$

Diese Werte stimmen bedeutend besser mit den aus I, IV, V und X berechneten Konstanten überein als die aus den nicht korrigierten Enddrucken erhaltenen.

Ist auf diese Weise der Wert der Konstanten auch nicht mit völliger Sicherheit zu bestimmen, so ist doch ihre Lage zwischen $1 \cdot \overline{10}^3$ und $2 \cdot \overline{10}^3$ für 140° sehr wahrscheinlich gemacht.

2. Diskussion der Versuche bei 140° unter Annahme einer Nebenreaktion.

Im Anfange des vorigen Abschnittes sahen wir, daß die Gestalt der Druckkurven das Vorhandensein einer Nebenreaktion erkennen läßt. Von den verschiedenen Versuchen, die experimentellen Ergebnisse theoretisch aus einer einzigen Nebenreaktion abzuleiten, gelang es nur einem, den experimentellen Funden gerecht zu werden.

Die Annahme, mit der dies erreicht wurde, ist die, daß neben der verhältnismäßig rasch verlaufenden Hauptreaktion

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O$$

noch die Reaktion

$$C_2H_6O + H_2 = C_2H_6 + H_2O$$

mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit einhergehe. Da diese Reaktion nicht mit einer Änderung der Molekülzahl verbunden ist, wird die Äthanbildung aus Alkohol und Wasserstoff nicht auf das Manometer wirken. Am Anfang der Alkoholsynthese ist der Einfluß der sehr langsamen Nebenreaktion auf die rasch verlaufende Hauptreaktion sehr gering, und die Druckkurve wird daher in ihrem ersten Teil ganz so verlaufen, als ob nur die Reaktion

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O$$

stattfände. Die für die Alkoholbildung verbrauchte Menge Aldehyd ist deshalb für jeden Punkt der Kurve aus der Druckabnahme $p_0 - p_t$ sofort zu berechnen. Ist nun aber die Alkoholsynthese so weit fortgeschritten, daß das System Wasserstoff, Aldehyd, Alkohol sich dem Gleichgewichtszustande nähert, so tritt ein durch die Nebenreaktion indirekt bedingter manometrischer Effekt in Erscheinung. Die Nebenreaktion vermindert

die Konzentrationen von Wasserstoff und Äthylalkohol, wodurch das Hauptgleichgewicht gestört wird. Es müssen wieder die beiden inversen Hauptreaktionen, die Alkoholbildung oder die Alkoholspaltung, sich beleben, um die Störung zwar nicht momentan, aber doch in einem Tempo auszugleichen, das weit größer ist als das der Nebenreaktion.

Man kann drei Fälle unterscheiden. Die Nebenreaktion kann in einem speziellen Falle ganz ohne manometrischen Effekt verlaufen, und sie kann in der Nähe des Gleichgewichts der Hauptreaktion eine fortdauernde Verminderung, bei einer anderen Gruppe von Versuchen aber auch ein Wiederansteigen des Gesamtdruckes bedingen.

Das Gleichgewicht

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O$$

verlangt nämlich:

$$\frac{[H_2]\,[C_2H_4O]}{[C_2H_6O]} = K.$$

Durch die Äthanbildung wird $[C_2H_4O]$ unmittelbar nicht geändert, wohl aber $[H_2]$ und $[C_2H_6O]$ und deshalb auch der Quotient

$$\frac{[H_2]}{[C_2H_6O]}.$$

Es sind nun folgende 3 Fälle denkbar:

1. $$\frac{[H_2]}{[C_2H_6O]} = \frac{K}{[C_2H_4O]} = 1.$$

Hier wird, da die Äthanbildung gleiche Mengen Wasserstoff und Alkohol verbraucht, Nenner und Zähler prozentisch in gleichem Maße geändert, der Quotient bleibt deshalb konstant, mögen $[H_2]$ und $[C_2H_6O]$ für sich allein auch abnehmen. Das Gleichgewicht wird in diesem Fall gar nicht gestört; die Druckabnahme muß mit der Zeit in eine horizontale Gerade übergehen.

2. $$\frac{[H_2]}{[C_2H_6O]} = \frac{K}{[C_2H_4O]} > 1.$$

Hier wird $[C_2H_6O]$ prozentisch stärker verkleinert als der Zähler $[H_2]$, das Gleichgewicht wird also in dem Sinne gestört, daß $[C_2H_6O]$ immer etwas zu klein bleibt, Alkohol also immer nachgeliefert werden muß. Die Reaktion

$$C_2H_4O + H_2 \rightarrow C_2H_6O$$

wird niemals ganz zur Ruhe kommen, der Druck muß hier fortwährend abnehmen.

3. $$\frac{[H_2]}{[C_2H_6O]} = \frac{K}{[C_2H_4O]} < 1.$$

Hier wird der Zähler $[H_2]$ prozentisch stärker verkleinert als der Nenner. Durch die Äthanbildung werden die Konzentrationen hier so verschoben, daß $[C_2H_6O]$ größer wird, als es das Gleichgewicht gestattet; hier müßte deshalb der Alkohol nach der Gleichung

$$C_2H_6O \rightarrow C_2H_4O + H_2$$

wieder dissoziieren. Die Druckkurve müßte unter diesen Umständen ein Minimum durchlaufen.

Quantitativ wird sich der Einfluß, den die Nebenreaktion auf das Manometer ausübt, folgendermaßen berechnen.

Bilden sich in der Zeit dt dy Moleküle Äthan, so werden die Konzentrationen von Wasserstoff und Alkohol dadurch auf $[H_2] - \frac{dy}{v}$ und $[C_2H_6O] - \frac{dy}{v}$ erniedrigt. Dadurch wird das schon erreichte Gleichgewicht der Hauptreaktion gestört, und es müssen sich zum Ausgleich dx Mole Alkohol bilden, so daß wieder

$$\frac{\left([H_2] - \frac{dy}{v} - \frac{dx}{v}\right)\left([C_2H_4O] - \frac{dx}{v}\right)}{[C_2H_6O] - \frac{dy}{v} + \frac{dx}{v}} = K$$

wird. Durch Auflösen der Klammern erhält man:

$$[H_2][C_2H_4O] - \frac{dy}{v}[C_2H_4O] - \frac{dx}{v}[C_2H_4O] - \frac{dx}{v}[H_2] =$$

$$K[C_2H_6O] - K\frac{dy}{v} + K\frac{dx}{v}.$$

Da für das Gleichgewicht der Hauptreaktion die Gleichung gilt:

$$[H_2][C_2H_4O] = K[C_2H_6O],$$

so erhält man schließlich:

$$\frac{dx}{v} = \frac{dy}{v} \cdot \frac{K - [C_2H_4O]}{K + [C_2H_4O] + [H_2]}$$

$$dx = dy \frac{\frac{K}{[C_2H_4O]} - 1}{K + [C_2H_4O] + [H_2]}[C_2H_4O].$$

Diese Formel gibt dieselben 3 Fälle, die früher schon aufgestellt wurden.

1. $\frac{K}{[C_2H_4O]} = 1$; hier ist $dx = 0$; die Hauptreaktion muß mit der Zeit ganz aufhören, die Druckkurve sich asymptotisch einer Parallelen zur Zeitachse nähern.
2. $\frac{K}{[C_2H_4O]} > 1$; hier ist dx positiv; die Hauptreaktion muß immer weiter fortschreiten und der Druck fortwährend fallen.
3. $\frac{K}{[C_2H_4O]} < 1$; hier ist dx negativ; infolge der Nebenreaktion muß schon gebildeter Alkohol wieder zersetzt werden, die Druckkurve muß ein Minimum durchlaufen.

$\frac{dy}{dt}$ wird man annähernd proportional der Alkohol- und Wasserstoffkonzentration setzen dürfen:

$$\frac{dy}{dt} = k\,[H_2]\,[C_2H_6O].$$

Man erhält so schließlich:

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{\frac{K}{[C_2H_4O]} - 1}{K + [H_2] + [C_2H_4O]}\,[C_2H_4O]\,[C_2H_6O]\,[H_2].$$

Im folgenden soll nun untersucht werden, wie weit die experimentellen Ergebnisse sich mit der Theorie decken.

Tatsächlich konnte bei einigen Versuchen gegen Ende der Reaktion ein Wiederansteigen des Druckes beobachtet werden. Fall 1 wird als Grenzfall in Wirklichkeit nie realisiert sein. Die Versuche lassen sich deshalb in folgende zwei Gruppen scheiden:

2. Fall, fortwährendes Fallen des Druckes: I, II, V, IX.

3. Fall, Minimum: III, IV, VI, X, XI.

Eines wird hier voraus zu bemerken sein. Der Umstand, daß kein Minimum beobachtet werden konnte, ist jedenfalls kein absolut sicheres Zeichen dafür, daß

$$\frac{[H_2]}{[C_2H_6O]} = \frac{K}{[C_2H_4O]} > 1,$$

denn jenes hätte bei längerem Zuwarten noch in Erscheinung treten können. Dagegen ist das Auftreten eines Minimums ein absolut sicheres Zeichen, daß

$$\frac{[H_2]}{[C_2H_6O]} = \frac{K}{[C_2H_4O]} < 1.$$

Um Täuschungen möglichst auszuschließen, wird es sich deshalb empfehlen, die Beobachtungsdauer zu berücksichtigen.

Die folgende Tabelle gibt die Zeiten an, bei denen die geringsten Drucke gemessen wurden. Da hier außerdem eine Abhängigkeit vom Alter des Nickels wahrscheinlich ist, so sind in der Rubrik „Nickel: frisch, alt“ diesbezügliche Angaben gemacht. Die dritte Rubrik soll nochmals an die Gestalt der Kurve erinnern. m. weist auf ein Minimum hin, f. auf fortwährend fallenden Druck.

	I	II	III	IV	V	VI	IX	X	XI
Beobachtungsdauer	172′	205′	229′	150′	174′	303′	300′	140′	133′
Nickel	alt	alt	alt	alt	alt	alt	frisch	frisch	frisch
Gestalt d. Kurve	f.	f.	m.	m.	f.	m.	f.	m.	m.

Wie man sieht, tritt auch bei altem Nickel das Minimum schon nach 150 Minuten ein (IV), doch dauert es meist etwas länger (III: 229′; VI: 303′). Frisches Nickel scheint das Minimum zu beschleunigen (XI: 133′; X: 140′).

Um so auffälliger ist es, daß bei IX trotz frischen Nickels nach 300′ noch kein Minimum konstatiert werden konnte. Dies spricht sehr dafür, daß in Versuch IX der 2. Fall, $\frac{[H_2]}{[C_2H_6O]} > 1$, realisiert ist; während es bei I, II und V schon wieder mehr zweifelhaft sein wird, ob hier nicht bei längerem Warten ein Minimum hätte gefunden werden können. Am wenigsten ist dies wieder bei II wegen der längeren Versuchsdauer zu erwarten.

Für die Versuche III, IV, VI, X und XI, bei denen ein Minimum mit Sicherheit festgestellt werden konnte, muß nach den früheren Ausführungen die Beziehung

$$\frac{[H_2]}{[C_2H_6O]} = \frac{K}{[C_2H_4O]} < 1$$

gelten.

Die Berechnung dieses Quotienten wird man besser nicht mit Hilfe der Wasserstoff- und Alkoholkonzentration, sondern mit Hilfe der Aldehydkonzentration ausführen. Die beiden ersten sind ja infolge der Nebenreaktion aus der gesamten Druckabnahme nicht mehr ohne weiteres zu berechnen.

Dagegen wird die Berechnung der Aldehydkonzentration nicht im geringsten fehlerhaft.

Die folgenden Ausführungen sollen nun zeigen, daß sich durch Betrachten des gesamten Zahlenmaterials für den Wert der Gleichgewichtskonstanten

eine obere und eine untere Grenze

berechnen läßt.

Zunächst ist nämlich der absolute Wert von K für die Berechnung des Quotienten

$$\frac{[H_2]}{[C_2H_6O]} = \frac{K}{[C_2H_4O]}$$

von geringer Bedeutung. Wir setzen zunächst $K = 1 . 10^{-3}$. Es wird dann später zu untersuchen sein, ob man durch Wahl einer anderen Konstanten nicht eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten kann. Die Quotienten $\frac{K}{[C_2H_4O]}$ sind dann sämtlich mit ein und demselben konstanten Faktor zu multiplizieren, mit dem auch die Konstante vergrößert wurde.

Die folgende Tabelle gibt das Material für 140° wieder.

	IX	I	II	V	III
Kleinster Druck	422,0	512,9	428,8	304,9	436,3
C (min.)	0,003 185	0,003 765	0,003 230	0,002 290	0,003 282
C — a (min.)	0,000 190	0,001 870	0,000 206	0,001 137	0,000 371
v (in l.)	0,1941	0,1888	0,1941	0,1938	0,1940
$\frac{10^{-3} . v}{C - a}$	1,023	0,101	0,944	0,170	0,523

	IV	VI	X	XI
Kleinster Druck	575,2	434,2	494,3	607,8
C (min.)	0,004 330	0,003 285	0,003 430	0,004 165
C — a (min.)	0,002 959	0,000 345	0,002 084	0,003 222
v (in l.)	0,1940	0,1944	0,1787	0,1768
$\frac{10^{-3} . v}{C - a}$	0,066	0,564	0,086	0,055

Wir stellten früher fest, daß III, IV, VI, X und XI Fall 3 entsprechen sollen. Tatsächlich ist hier der Quotient kleiner als 1:

III	IV	VI	X	XI
0,523	0,066	0,564	0,086	0,055

Dagegen sollte, wenn irgendwo, bei Versuch IX Fall 2 realisiert sein. Und wirklich ist hier der Quotient größer als 1 (1,02).

Bei I, II und V dagegen ließen wir die Entscheidung offen, welcher Klasse sie zuzuzählen seien. Ihre Quotienten sind:

I	II	V
0,101	0,944	0,170

Man wird hieraus schließen dürfen, daß I und V in Wirklichkeit Fall 3 zuzuteilen sind, und daß nur die zu kurze Beobachtungsdauer (172' und 174') das Minimum der Beobachtung entzog.

Versuch II dagegen, von dem wir schon früher feststellten, daß seine Zugehörigkeit zu Fall 2 auf sicherer Grundlage ruhe, weist einen Quotienten auf, der der Einheit sehr nahe kommt. Man wird annehmen dürfen, daß Versuch II tatsächlich Fall 2 zuzuzählen ist, und daß nur deshalb, weil wir für die Konstante einen zu kleinen Wert wählten, der Quotient kleiner als 1 (0,944) ist.

Versuch II ist somit geeignet, die untere Grenze der Konstanten festzulegen. Wir wiesen ja, als wir für die vorläufige Berechnung die Konstante $= 1 . 10^{-3}$ setzten, darauf hin, daß dieser Wert und damit sämtliche Quotienten unter Umständen durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor korrigiert werden müßten. Diese Annahme, daß die Konstante vergrößert werden muß, wird auch dadurch gestützt, daß für $K = 1 . 10^{-3}$ der Quotient bei IX nur sehr wenig größer als 1 wird, und außerdem wurde ja auch im vorhergehenden Kapitel die Lage der Konstanten zwischen $1 . 10^{-3}$ und $2 . 10^{-3}$ wahrscheinlich gemacht.

Für die Wahl des Faktors, mit dem die Konstante zu multiplizieren ist, gibt nun Versuch VI eine oberste Grenze. Der Faktor darf auf keinen Fall so groß genommen werden, daß hier der Quotient den Wert 1 erreicht. Er darf

also nicht größer als 1,74 sein. Und da, wie wir festlegten, bei II der Quotient größer als 1 sein muß, so ist als unterste Grenze 1,06 zu nehmen.

Damit ist der Wert der Konstanten zwischen $1{,}06 \,.\, \bar{10}^3$ und $1{,}74 \,.\, \bar{10}^3$ festgelegt.

Für die folgenden Darlegungen soll der Mittelwert $1{,}4 \,.\, \bar{10}^3$ als der wahrscheinlichste Wert genommen werden.

Die Tabelle auf Seite 40 wird dann folgende Gestalt annehmen:

$$K_{140^\circ} = 1{,}4 \,.\, \bar{10}^3 .$$

	I	II	III	IV	V	VI	IX	X	XI
$\frac{K}{[C_2H_4O]}$	0,141	1,32	0,73	0,092	0,238	0,790	1,44	0,120	0,077
Gestalt d. Kurve	(f.)?	f.	m.	m.	(f.)?	m.	f	m.	m.

Es wurde früher für die Stärke, mit der die Nebenreaktion auf die Hauptreaktion einwirkt, die Formel

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} \cdot \frac{\frac{K}{[C_2H_4O]} - 1}{K + [H_2] + [C_2H_4O]} [C_2H_4O]$$

aufgestellt. Die Einwirkung wird um so größer sein, das Minimum bei den Fällen 3 um so früher eintreten, je mehr die Differenz $\frac{K}{[C_2H_4O]} - 1$ von Null verschieden ist, je kleiner also $\frac{K}{[C_2H_4O]} - 1$ ist. Wie weit hier die experimentellen Ergebnisse mit der Theorie übereinstimmen, soll die folgende Tabelle zeigen. Die Versuche sind nach der Größe der Quotienten geordnet.

	XI	IV	X	I	V	III	VI
$\frac{K}{[C_2H_4O]}$	0,077	0,092	0,120	0,141	0,228	0,73	0,79
Eintritt des Minimums	133′	150′	140′	noch nicht nach 172′	noch nicht nach 174′	229′	303′

Es ist bemerkenswert, wie sich das gesamte Material, das sich anderen Erklärungsversuchen gegenüber sehr

spröde erwies, unter der Annahme einer geringen Äthanbildung in völliger Harmonie ordnen läßt.

Es mag hier auch noch darauf hingewiesen werden, daß die Fälle 3 mit ihrem durch Alkoholzersetzung bedingten Minimum als Ersatz genommen werden dürfen dafür, daß das Gleichgewicht nicht auch von der Alkoholseite her erreicht wurde.

Bevor wir zum nächsten Kapitel, das die Versuche bei 160° behandelt, übergehen, mögen die Resultate bei 140° nochmals kurz zusammengestellt sein.

Zusammenstellung der Versuche bei 140°.

Die Tabelle enthält das Reaktionsvolumen v, die eingeführten Mengen a und b von Wasserstoff und Aldehyd und die im Gleichgewicht schließlich noch vorhandene Gasmenge c. Bei den Versuchen I, IV, V und X, wo nach einer rasch verlaufenden Reaktion eine für die Berechnung von c praktisch nicht mehr zu berücksichtigende Druckänderung zu konstatieren ist, wurde c aus den kleinsten gemessenen Drucken berechnet; bei II, III, VI, IX und XI, wo ein größerer Einfluß der Nebenreaktion zu erkennen ist, wurde c aus den für $t = \infty$ mit Hilfe der Formel $p = A \cdot 10^{-B \cdot t} + C$ aus der am Anfang der Versuche sich zeigenden Druckabnahme extrapolierten Drucke berechnet. Die vierte Kolumne c bringt die Mengen, die im Gleichgewicht gefunden werden müßten, falls keine Nebenreaktion aufträte. c' berechnet sich aus

$$c' = \frac{a + b - Kv}{2} + \sqrt{\left(\frac{a + b - Kv}{2}\right)^2 + Kv(a + b) - ab}.$$

In der 6. Kolumne sind die Abweichungen der gefundenen c-Werte von den berechneten in Prozenten gegeben. Hierauf folgt in der vorletzten Reihe eine Zusammenstellung der Alkoholausbeuten in Prozenten der in geringeren Mengen eingeführten Komponente. Die letzte Reihe gibt die aus den einzelnen Versuchen berechneten Konstanten.

Die Tabelle läßt die Beeinflussung der Ausbeute durch die Massenwirkung deutlich erkennen. Sind beide Komponenten in annähernd gleichen Mengen vorhanden, so ist die Ausbeute 75—78 Proz. (III und IV). Bei einem starken Überschuß der einen wächst sie bis zu 90 Proz. (X).

$$K_{140} = 1{,}40 \,.\, \overline{10}^{3}.$$

Nr.	v	a	b	c	c'	Diff. Proz.	Ausbeute Proz	K
I	0,1888	0.001 895	0,003 436	0,003 755	0.003 678	+ 2,1	83,2	$2{,}00 \,.\, 10^{3}$
IV	0,1940	0,001 371	0,004 162	0.004 326	0,004 276	+ 1,2	88,0	$2{,}05 \,.\, 10^{3}$
V	0,1938	0,001 153	0,002 163	0.002 320	0,002 370	— 2,2	86,0	$0{,}84 \,.\, 10^{3}$
X	0,1787	0,001 346	0.003 294	0.003 432	0,003 438	— 0,17	90,5	$1{,}30 \,.\, 10^{3}$
II	0,1941	0,003 024	0,002 309	0,003 300	0,003 456	— 4,6	88,0	$0{,}70 \,.\, 10^{3}$
III	0,1940	0,002 911	0,002 859	0,003 630	0,003 649	— 0,5	75.0	$1.33 \,.\, 10^{3}$
VI	0,1944	0,002 940	0,002 912	0,003 575	0,003 685	— 3,0	78,0	$0.95 \,.\, 10^{3}$
IX	0,1941	0,002 995	0,002 172	0,003 325	0,003 395	— 2,1	85	$1{,}06 \,.\, 10^{3}$
XI	0,1768	0,000 943	0,004 031	0,004 160	0,004 103	+ 1,4	86,5	$2{,}90 \,.\, 10^{3}$

Die Versuche bei 160°.

Wir wollen auch hier wieder zunächst jene Versuche ermitteln, bei denen die Nebenreaktion den geringsten Einfluß ausgeübt zu haben scheint. Stellen wir zu diesem Zweck die Versuche nach dem Abklingen der Reaktionstätigkeit zusammen, so erhalten wir folgende Tabelle.

Nr.	v_1	Zeit	v_2	Zeit	$\frac{v_1}{v_2}$	Bemerkungen
VII	5,65	10 —16	0,27	128—175	20	In der 4. Stunde 0,16; in der 5. 0,06; in der 6. 0,05.
VIII	6,0	3 —11	0,206	130—180	30	In der 4. Stunde 0,1; in der 5. 0,05; in der 6. 0,04.
XII	7,4	1 —10	—	—	—	Nach 112 Minuten wird ein Minimum erreicht, auf das eine geringe Druckzunahme folgt.
XIII	9,2	5,5—15	0,2	120—180	46	In der 4. Stunde 0,15.
XIV	5,08	10 —20	0,3	135—180	17	In der 6. Stunde 0,1.

Hier wird von allen Versuchen XII erhöhtes Zutrauen vor den anderen verdienen.

Versuch XII gibt die Konstante

$$K = \frac{(c - b)(c - a)}{(a + b - c) \,.\, v} = 2{,}5 \,.\, \overline{10}^{3}.$$

Suchen wir auch hier die Druckkurve in die Gleichung

$$p' = A \cdot 10^{Bt} + C$$

einzukleiden, so erhalten wir folgende Zusammenstellung.

XII.

$$p' = 131{,}1 \cdot \overline{10}^{0{,}0242 \cdot t} + 562{,}4.$$

t:	5	10	15	20	25	30	35	45	55	66
p:	664,4	635,5	617,4	605,1	596,0	588,4	582,3	573,6	567,6	563,4
p':	661,7	637,4	619,3	605,4	595,0	587,0	581,0	573,1	568,5	565,7
Δ:	+ 2,7	— 1,9	— 1,9	— 0,3	+ 1,0	+ 1,4	+ 1,3	+ 0,5	— 0,9	— 2,3

t:	80	95	112	134	160
p:	559,5	557,2	556,0	556,5	557,7
p':	563,9	563,1	562,7	562,5	562,4
Δ:	— 4,4	— 5,9	— 6,7	— 6,0	— 4,7

VII.

$$p' = 227 \cdot \overline{10}^{0{,}0112 \cdot t} + 535{,}3.$$

t:	16	20	25	30	35	40	45	55	65	75
p:	688,9	672,0	652.9	638,3	626,4	616,2	606,3	591,8	579,2	568,9
p':	685,4	670,4	654,3	639,9	627,1	616,1	606,1	590,1	577,5	567,9
Δ:	+ 3,5	+ 1,6	— 1,4	— 1,6	— 0,7	+ 0,1	+ 0,2	+ 1,7	+ 1,7	+ 1,0

t:	85	95	105	115	128	146	165	175
p:	560,1	552,9	547,4	541,8	535,6	526,8	524,7	523,1
p':	560,5	554,8	550,3	546,9	543,5	540,5	538,5	537,7
Δ:	— 0,4	— 1,9	— 2,9	— 5,1	— 7,9	— 13,7	— 13,8	— 14,6

VIII.

$$p' = 198 \cdot \overline{10}^{0{,}0129 \cdot t} + 419{,}3.$$

t:	8,2	11	13	17	19	24	26	31	40	50
p:	578,7	563,9	553,6	540.2	530,6	515,0	509,3	498,1	481,0	465,5
p':	574,6	562,2	554,0	539,0	532,0	516,3	510,8	498,1	479,7	464.2
Δ:	+ 4,1	+ 1,7	— 0,4	+ 1,2	— 1,4	— 1,3	— 1,5	0	+ 1,3	+ 1,3

t:	60	71	80	90	100	111	120	130
p:	453,2	441,7	435,3	427,6	421,7	416,1	413,0	409,7
p':	452,5	443,3	437,7	433,0	429,5	426,5	424,9	423,4
Δ:	+ 0,7	— 1,6	— 2,4	— 5,4	— 7,8	— 10,4	— 11,9	— 13,7

XIII.

$$p' = 211{,}5 \cdot \overline{10}^{0{,}0139 \cdot t} + 540{,}6.$$

t:	9,6	15	20	25	30	35	40	45	50	55
p:	685,0	648,9	627,0	611,0	599,3	588,9	580,8	573,7	567,4	562.5
p':	679,9	650,6	629,2	611,7	598,0	586,7	577,7	570,5	564,6	559.8
Δ:	+ 5,1	— 1,7	— 2,2	— 0,7	+ 1,3	+ 2,2	+ 3,1	+ 3,2	+ 2,8	+ 2,7

t:	60	70	80	90	100	110	120	180
p:	558,9	549,6	543,2	537,7	533,7	529,6	527,2	515,1
p':	556,2	550,7	547,1	544,8	543,3	542,3	541,7	541,4
Δ:	+ 2,7	— 1,1	— 3,9	— 7,1	— 9,6	— 12,7	— 14,5	— 26,3

XIV.

$$p' = 224 \cdot \overline{10}^{0,01 \cdot t} + 517,0$$

t:	15	20	30	40	50	61	70	80	90	101
p:	677,8	656,5	626,4	603,8	587,8	573,7	564,4	555,9	548,9	542,0
p':	675,5	658,3	629,2	606,1	587,8	572,0	561,7	552,5	545,2	538,9
Δ:	+ 2,3	— 1,8	— 2,8	— 2,3	0	+ 1,7	+ 2,7	+ 3,4	+ 3,7	+ 3,1

t:	120	135	155	180	201	220	245	266
p:	532,6	527,0	520,4	513,5	508,5	504,8	500,9	497,6
p':	531,1	527,0	523,3	520,5	519,2	518,4	517,8	517,5
Δ:	+ 1,5	0	— 2,9	— 7,0	— 10,7	— 13,6	— 16,9	— 19,9

Man sieht auch hier, daß bei Versuch XII die beobachtete Kurve mit der berechneten ziemlich gut übereinstimmt, während bei VII, VIII, XIII und XIV mit wachsender Zeit eine immer größere Diskrepanz auftritt.

Berechnet man mittels der so extrapolierten Gleichgewichtsdrucke die Konstanten, so erhält man:

VII	VIII	XIII	XIV
$2{,}6 \cdot 10^{3}$	$1{,}9 \cdot 10^{3}$	$3{,}1 \cdot \overline{10}^{3}$	$2{,}94 \cdot \overline{10}^{3}$

Man wird schließen dürfen, daß die Konstante zwischen $2 \cdot \overline{10}^{3}$ und $3 \cdot \overline{10}^{3}$ liegt.

Wir wollen nun untersuchen, wie weit sich hier die Erscheinungen durch die Annahme der Äthanbildung erklären lassen, und welche Grenzen so für die Konstante zu gewinnen sind.

In folgender Tabelle ist das Material hierfür zusammengestellt.

	VII	VIII	XII	XIII	XIV
kleinster Druck	506,4	385,1	556,0	499,4	486,4
v	0,1788	0,1942	0,1791	0,1789	0,1788
c	0,003 350	0,002 768	0,003 693	0,003 315	0,003 220
c — a	0,001 266	0,000 663	0,002 077	0,000 333	0,000 293
$\frac{2 \cdot \overline{10}^{3} \cdot v}{c - a}$	0,282	0,586	0,172	1,08	1,22
Kurve	f.	f.	m.	f.	f.
Zeit	340	420	112	396	375

Wir können der Tabelle entnehmen, daß XIII und XIV entschieden unter Fall 2 einzureihen sind. Bei Versuch XII ist der Quotient bedeutend kleiner als 1, und wirklich konnte hier auch ein Minimum konstatiert werden.

Bei den Versuchen VII und VIII dagegen trat trotz langer Versuchsdauer kein Minimum auf. Es erhebt sich also hier die Frage, ob bei diesen Versuchen die Quotienten durch Multiplikation mit einem bestimmten Faktor auf Werte, die größer als 1 sind, gebracht werden müssen, damit Theorie und Experiment übereinstimmen.

Eines steht fest, größer als 6 darf der Faktor auf keinen Fall sein, sonst würde bei XII der Quotient größer als 1 werden, was unter allen Umständen zu vermeiden ist.

Damit bei VII und VIII der Quotient größer als 1 wird, genügt der Faktor 4. Die Konstante bekäme den Wert $8 . \overline{10}^{3}$. Doch wird auch dieser Faktor zu groß sein; wir fanden ja früher, daß der wahrscheinliche Wert zwischen $2 . \overline{10}^{3}$ und $3 . 10^{3}$ liegt. Erinnern wir uns, daß die Einwirkung der Nebenreaktion um so kleiner wird, je näher der Quotient der Größe 1 kommt, so werden wir zu der Vermutung geführt, daß VII und VIII doch vielleicht versteckte Fälle 3 sein könnten, und daß das Minimum vielleicht nur durch die Kleinheit der Differenz $\frac{K}{[C_2H_4O]} - 1$ eine sehr große Verzögerung erlitten habe.

Der Bedingung, daß die Quotienten von VII und VIII der Einheit möglichst nahe kommen, würde der Faktor 1,5 genügen. Die Konstante würde dann $3 . \overline{10}^{3}$ werden. Dieser Wert wird nach dem Dargelegten als der wahrscheinlichste zu nehmen sein.

Die Tabelle von Seite 46 ändert sich dann in folgender Weise:

$K_{160} = 3 . \overline{10}^{3}$.

	VII	VIII	XII	XIII	XIV
$\frac{K}{[C_2H_4O]}$	0,424	0,88	0,258	1,62	1,83
Kurve	f.?	f.?	m.	f.	f.
Zeit	340	420	112	396	375

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenfassung des Materials für 160°.

$K_{160} = 3 . \bar{10}^{3}$.

Nr.	v	a	b	c	c'	Diff. Proz.	Ausbeute Proz.	K
VII	0,1788	0,002 084	0,003 032	0,003 538	0,003 580	— 1,1	75,8	$2,6 . \bar{10}^{3}$
VIII	0,1942	0,002 105	0,002 409	0,003 015	0,003 153	— 4,4	71,2	$1,9 . \bar{10}^{3}$
XII	0,1791	0,001 616	0,003 403	0,003 693	0,003 730	— 1,0	82,2	$2,5 . \bar{10}^{3}$
XIII	0,1789	0,002 982	0,002 157	0,003 585	0,003 564	+ 0,6	72,2	$3,1 . \bar{10}^{3}$
XIV	0,1788	0,002 927	0,001 921	0,003 425	0,003 431	— 0,2	74,1	$2,94 . \bar{10}^{3}$

In der Tabelle bedeutet v das Reaktionsvolumen, a und b die eingeführten Mengen Wasserstoff und Aldehyd, c die im Gleichgewicht noch vorhandene Gesamtmenge. Bei XII wurde c aus dem niedrigst gemessenen Druck, bei VII, VIII, XIII, XIV aber, wo der Einfluß der Nebenreaktion größer ist, aus dem extrapolierten Enddruck berechnet. Die fünfte Kolumne c' bringt die Mengen, die sich mit der Gleichgewichtskonstante $K = 3 . \bar{10}^{3}$ aus a und b für den Gleichgewichtszustand berechnen. In die sechste Kolumne sind die Abweichungen der berechneten und gefundenen c-Werte in Prozenten von c eingetragen. Die in der vorletzten Kolumne mitgeteilten Ausbeuten sind wieder in Prozenten der in geringerer Menge eingeführten Komponente gegeben. Die letzte Reihe gibt die aus den einzelnen Versuchen berechneten Konstanten.

Der Einfluß der Massenwirkung ist hier wieder deutlich zu sehen. Bei XII, wo Aldehyd in starkem Überschuß vorhanden ist, ist die Ausbeute am besten.

Ebenso ist der Einfluß der Temperatur wahrzunehmen; die Ausbeuten bleiben gegenüber denen bei 140° beträchtlich zurück.

Die Versuche bei 120°.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei diesen Versuchen schon zu klein, als daß innerhalb absehbarer Zeit das Gleichgewicht erreicht werden könnte. Die Versuche sind deshalb wenig geeignet, die Gleichgewichtskonstante zu berechnen, wohl aber kann an ihnen gezeigt werden, daß die Druckkurve jenem Druck asymptotisch zustrebt, der sich mit Hilfe der mit

der Reaktionsisochore[1]) berechneten Gleichgewichtskonstanten $K_{120} = 0{,}6 \,.\, \overline{10}^{3}$ erschließen läßt.

Nach dieser Konstanten ist für XV, wo a = 0,002 238 und b = 0,002 944 ist, ein Gleichgewichtsdruck von 436 mm (c′ = 0,003 169) zu erwarten; für XVI, wo a = 0,001 986, b = 0,003 443 ist, ein Enddruck von 462 mm (c′ = 0,003 568). Die für 140° ermittelte Konstante $K_{140} = 1{,}4 \,.\, \overline{10}^{3}$ würde für XV einen Enddruck von 460 mm, für XVI einen solchen von 471 mm fordern.

Um eine Nebenreaktion möglichst hintanzuhalten, wurde bei beiden Versuchen ein Überschuß von Aldehyd genommen. Man wird deshalb aus den Druckkurven den Enddruck extrapolieren dürfen.

Es fanden sich folgende Extrapolationsformeln:

XV.

$$p' = 243{,}3 \,.\, 10^{0{,}001\,685 \,.\, t} + 424{,}2 \,.$$

t:	80	140	155	180	201	220	240	250	270	300
p:	603,9	562,2	553,7	543,2	534,3	526,9	519,9	516,5	509,8	500,7
p′:	602,6	565,6	557,5	545,2	535.8	527,8	520,1	516,4	509,6	500,2
Δ:	+ 1,3	— 3.3	— 3,8	— 2,0	— 1,5	— 0,9	— 0,2	+ 0,1	+ 0,2	+ 0,5

t:	360	420	470
p:	484,8	471,5	463,4
p′:	484,4	471,9	463,5
Δ:	+ 0,4	— 0,4	— 0,1

XVI.

$$p' = 238{,}6 \,.\, \overline{10}^{0{,}0017 \,.\, t} + 447.$$

t:	55	145	175	205	236	275	317	415
p:	639,3	585,1	566,1	553,9	543,1	530,9	518,9	493,9
p′:	639,7	683,4	567,0	554,0	541,7	528,5	516,0	494,1
Δ:	— 0,4	+ 1,7	— 0,9	— 0,1	+ 1,4	+ 2,4	+ 2,9	— 0,2

Man sieht, bei beiden Versuchen strebt die Kurve, in die Nähe des berechneten Enddruckes zu kommen, bei:

XV nach 424,2 mm statt 436 mm,
XVI nach 447,0 mm statt 462 mm.

Jedenfalls sieht man deutlich, daß die mit der Konstante $1{,}4 \,.\, \overline{10}^{3}$ berechneten Enddrucke viel zu hoch liegen; sie werden ganz bei XV und beinahe bei XVI zu einer Zeit erreicht, wo die Reaktionstätigkeit noch sehr groß ist.

[1]) Siehe S. 51.

Folgende Tabelle gibt die Zusammenstellung des Materials bei 120°.

$$K = 0{,}6 \,.\, 10^{3}.$$

Nr.	v	a	b	c	c′	Diff. Proz.	Ausbeute Proz.	K
XV	0,1785	0,002 238	0,002 944	0,003 088	0,003 172	— 2,6	93,5	$0{,}3 \,.\, \overline{10}^{3}$
XVI	0,1892	0,001 986	0,003 443	0,003 450	0,003 570	— 3,5	99,6	—

Die Bedeutung der Kolumnen ist dieselbe wie früher bei den Zusammenstellungen für 140° und 160°.

Der Einfluß der Massenwirkung und auch die durch die niedere Temperatur bedingten guten Ausbeuten sind offensichtlich.

van 't Hoffsche Reaktionsisochore.

Aus den experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{140} = 1{,}4 \,.\, 10^{3}$$

$$K_{160} = 3 \,.\, \overline{10}^{3}$$

berechnet sich nach der integrierten Form der Reaktionsisochore

$$\frac{\lg K_2 - \lg K_1}{T_2 - T_1} = -\frac{U}{2{,}3\, R\, T_1 \,.\, T_2}$$

für die Dissoziation des Alkohols in Aldehyd und Wasserstoff die Wärmetönung bei konstantem Volumen zu:

$$U = -13\,700 \text{ cal.}$$

Aus den Verbrennungswärmen ist die Wärmetönung nur mit großer Unsicherheit zu erhalten, denn sie erscheint als die kleine Differenz großer an sich schon ungenauer Zahlen.

Im folgenden sei eine Zusammenstellung der gemessenen Verbrennungswärmen bei konstantem Druck gegeben[1]).

	Q	Beobachter
Wasserstoff	68 400	Thomsen, Thermochem. Unters. II, 52.
	68 900	Faure u. Silbermann, A. Ch. 34, 399.
	69 200	Berthellot, A. Ch. 23, 177.
Aldehyd (gasf.)	275 500	Berthellot u. Ogier, A. Ch. 23. 199.
	281 900	Thomsen, Thermochem. Unters. IV, 175.
Alkohol (gasf.)	34 500	Thomsen, Thermochem. Unters. IV, 51.

[1]) Die Tabelle entstammt der Zeitschr. f. phys. Chemie 6, 344.

Aus den Thomsenschen Zahlen würde sich für Zimmertemperatur und konstanten Druck eine Dissoziationswärme von 9800 cal berechnen.

Doch wird dieser Wert, da die Verbrennungswärme des Aldehydes und ebenso wahrscheinlich auch die des Alkohols auf 6000 cal unsicher ist, kaum mehr die Größenordnung richtig angeben. Es erübrigt sich deshalb auch, die um 600 cal betragende Korrektion für konstantes Volumen anzubringen, um so mehr als aus den Molekularwärmen von Wasserstoff, Aldehyd und Alkohol geschlossen werden muß, daß die Dissoziationswärme pro Grad um 3,5 cal steigt, für unser 120° über Zimmertemperatur liegendes Gebiet also wieder 400 cal im entgegengesetzten Sinn als Korrektur anzubringen sind.

Man wird sich deshalb begnügen müssen zu zeigen, daß die thermodynamisch aus den Gleichgewichtskonstanten berechnete Dissoziationswärme mit der auf kalorimetrischem Wege gefundenen wenigstens der Größenordnung nach übereinstimmt, und vielleicht sagen dürfen, daß der auf dem ersten Wege gefundene Wert von 13700 cal den Vorzug verdiene.

Mit — 13700 cal als Wärmetönung berechnet sich für 120° eine Konstante

$$K_{120} = 0{,}6 \cdot \overline{10}^{3}.$$

Von diesem Wert haben wir bei der Besprechung der Versuche bei 120° Gebrauch gemacht.

Nernstsches Wärmetheorem.

Trotz der Anwesenheit eines Katalysators ist für die chemische Statik das System

$$C_2 H_6 O \rightleftarrows C_2 H_4 O + H_2$$

als homogen zu betrachten.

Für das homogene System gibt das Nernstsche Wärmetheorem folgende Formeln:

$$\lg K_p = \frac{U_0}{4{,}571 \cdot T} + \Sigma \nu \, 1{,}75 \lg T + \Sigma \nu \beta + \Sigma \nu C.$$

$$U = U_0 - T \Sigma \nu \, 3{,}5 - T^2 \Sigma \nu \beta.$$

$$\Sigma \nu \beta = \frac{\Sigma \nu C_p - \Sigma \nu \, 3{,}5}{2 T_0}.$$

Bei der Unsicherheit, mit der, wie wir gesehen haben, die Wärmetönung behaftet ist, und der ebenfalls noch nicht genügend großen Genauigkeit, mit der die spezifischen Wärmen der hier in Betracht kommenden Gase bestimmt sind, wird es genügen, die vereinfachte Nernstsche Gleichung

$$\lg K_p = \frac{U}{4{,}571\,T} + \Sigma\nu\, 1{,}75 \lg T + \Sigma\nu\, C$$

anzuwenden.

Betreffs der Wärmetönung sahen wir, daß gegenüber dem bis auf 6000 cal unsicheren Wert von — 9800 cal, wie er sich aus den Verbrennungswärmen berechnen läßt, durch die Reaktionsisochore ein Wert von — 13 700 cal wahrscheinlich gemacht wurde.

$\Sigma\nu$ ist für unseren Fall $+1$.

Als chemische Konstante wurde von Nernst für Wasserstoff 1,6 und für Alkohol 4,1 festgesetzt. Aus der Dampfdruckkurve des Aldehydes konnte, wie später dargelegt werden wird, dessen chemische Konstante zu 3,5 bestimmt werden.

Wir erhalten so für unseren Fall:

$$\lg K_p = -\frac{13\,700}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \lg T + 1{,}0. \qquad (I)$$

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

	120°	140°	160°
K_p	$8{,}14 \cdot \overline{10}^3$	$2{,}04 \cdot \overline{10}^3$	0,0479
K_c	$0{,}25 \cdot \overline{10}^3$	$0{,}60 \cdot \overline{10}^3$	$1{,}35 \cdot \overline{10}^3$

Das Nernstsche Wärmetheorem gibt die Konstanten K_p für Partialdrucke. Durch Division mit RT erhalten wir in unserem Fall die Konstanten K_c für Konzentrationen.

Benützte man die exakte Formel, so würde man zu folgendem Resultat kommen.

Die Molekularwärmen bei konstantem Drucke sind:

H_2 6,82 . (21°—100°); $\{C_2H_4O\}$ 15,6 (15°—30°) $\{C_2H_6O\}$: 16,9 (53°).

Hieraus ermittelt sich $\Sigma\nu\beta$ zu

$$\frac{6{,}8 + 15{,}6 - 16{,}9 - 3{,}5}{2 \cdot 313} = 0{,}00\,319$$

und

$$\frac{\Sigma \nu \beta}{4{,}571} \text{ zu } 0{,}000\,699\,.$$

U_0 läßt sich aus

$$-13\,700 - 800 = U_0 - 3{,}5\,.\,413 - 0{,}00\,319\,.\,413^2$$

zu

$$U_0 = 12\,600 \text{ cal}$$

berechnen. Da in der Nernstschen Formel U die Wärmetönung bei konstantem Druck bedeutet, so mußte die Dissoziationswärme noch um 2×400 cal korrigiert werden. Als Temperatur, bei der die Dissoziationswärme 13700 cal gilt, wurde 400° absolut genommen.

Man erhält schließlich

$$\lg K_p = -\frac{12\,600}{4{,}571\,.\,T} + 1{,}75 \lg T + 0{,}000\,669\,T + 1{,}0. \qquad \text{(II)}$$

Hiermit läßt sich folgende Tabelle berechnen:

Temperatur	120°	140°	160°
K_c berechnet nach I .	$0{,}25\,.\,\overline{10}^3$	$0{,}6\,.\,\overline{10}^3$	$1{,}35\,.\,\overline{10}^3$
K_c gefunden	$(0{,}6\,.\,\overline{10}^3)$	$1{,}4\,.\,\overline{10}^3$	$3\,.\,\overline{10}^3$
K_c berechnet nach II .	$1{,}9\,.\,\overline{10}^3$	$4{,}5\,.\,\overline{10}^3$	$9{,}6\,.\,\overline{10}^3$

Man sieht, die auf manometrischem Wege bestimmten Konstanten bei 140° und 160°, $1{,}4\,.\,\overline{10}^3$ und $3\,.\overline{10}^3$, und die aus diesen mittels der Reaktionsisochore für 120° berechnete und durch die Versuche XV und XVI bestätigte Konstante $0{,}6\,.\,\overline{10}^3$ liegen innerhalb der Werte, die das Nernstsche Wärmetheorem mittels der vereinfachten (I) und der exakten (II) Formel berechnen läßt.

Wegen der großen Unsicherheit, die hier für die zur Berechnung nötigen Konstanten noch besteht, wird man sich auch hier damit begnügen müssen, darauf hinzuweisen, daß wenigstens die Größenordnung der experimentell bestimmten Werte mit der der berechneten übereinstimmt.

Wiedererwecken der Reaktionstätigkeit durch Nachfüllen von Wasserstoff.

Die früher besprochenen Versuche zeigten alle, daß die Vereinigung von Aldehyd und Wasserstoff zu Äthylalkohol, bei Gegenwart von Nickel, nicht bis zum völligen Aufbruch der einen Komponente fortschreitet. Wir konnten zeigen, daß das Aufhören der Reaktionstätigkeit jedesmal dann stattfindet, wenn die Konzentrationen von Wasserstoff, Aldehyd und Äthylalkohol solche Werte erreichen, daß der Ausdruck $\frac{[H_2][C_2H_4O]}{[C_2H_6O]}$ eine nur von der Temperatur abhängige Konstante wird. Macht nun der innerhalb nicht allzu großer Grenzen immer gleichbleibende Wert dieser Konstanten und der Umstand, daß diese Konstante eine mit den Folgerungen der Thermodynamik übereinstimmende Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, es schon höchst unwahrscheinlich, daß das Aufhören der Reaktionstätigkeit nur auf eine Erschlaffung des Katalysators und nicht auf die Erreichung von Gleichgewichtskonzentrationen zurückzuführen ist, so hielten wir es doch für nötig, noch besonders nachzuweisen, daß der Katalysator seine Wirksamkeit unverändert beibehalten hat.

Zu diesem Zwecke wurde bei den Versuchen IV und V, nachdem mit der ersten Füllung die Reaktionstätigkeit schon fast erloschen war, durch Nachfüllen von Wasserstoff das System wieder aus dem Gebiete des Gleichgewichts gebracht. Zeigt sich nun wieder eine lebhafte Druckabnahme, die einem Endwerte zustrebt, wie er sich aus der bekannten Reaktionskonstanten berechnen läßt, so wird man diesen Nachweis für erbracht ansehen dürfen. Zur direkten Bestimmung des Gleichgewichts eignen sich diese Versuche nicht, da sie nicht mehr lange genug beobachtet werden konnten, und auch die Nebenreaktion wegen der langen Versuchsdauer immer größere Fehler bedingt.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt.

Nachdem in der ersten Füllung die Reaktionstätigkeit fast erloschen war, wurde die Kugel durch Hahn C von den übrigen Teilen des Apparates abgeschlossen. Durch Öffnen der Hähne 2, 1 und 8 wurde eine bestimmte Menge Wasserstoff in die

Bürette gebracht, deren Druck am Manometer scharf abgelesen werden konnte. Dann wurde Hahn 1 geschlossen und im Manometer ein Druck hergestellt, wie er nach dem Einbringen dieses Wasserstoffs in die Kugel zu erwarten war. Hierauf wurde Hahn E geschlossen und nach geöffneten Hähnen C, 1 und 8 die Mischung bewerkstelligt. Wurde nun Hahn E vorsichtig geöffnet, so konnte nochmals der Vorgang einer Reaktion beobachtet und ihr Verlauf am Manometer verfolgt werden.

Die Berechnung dieser Versuche richtet sich nach folgenden Gesichtspunkten.

Die von der ersten Füllung her in der Kugel befindlichen Mengen Aldehyd und Wasserstoff sind bekannt; sie mögen mit a und b bezeichnet bleiben. Neuerdings sind nun a_1' Mole Wasserstoff in der Bürette abgemessen worden. Beim Übertreiben des Wasserstoffs in die Kugel bleiben in der Kapillare C A

$$\frac{(P' - P_g)\, C\, A'}{R\, T_z} + \frac{(P' - P_g)\, .\, A\, A'}{R\, T_r}$$

Mole Wasserstoff zurück. Hierbei bedeutet P_g den Enddruck der ersten Reaktion, P' den neuerdings eingetretenen Mischungsdruck. Sinkt nun der Druck noch weiter bis P_g', so werden noch

$$\frac{(P' - P_g')\, F\, A'}{R\, T_z} + \frac{(P' - P_g')\, A'\, A}{R\, T_r}$$

Mole Wasserstoff eingesaugt. Man bekommt so

$$a_1 = a + a'_1 - \left(\frac{(P' - P_g)\, C\, A'}{R\, T_z} + \frac{(P' - P_g)\, A'\, A}{R\, T_r} \right) + \frac{(P' - P_g')\, F\, A'}{R\, T_z} + \frac{(P' - P_g')\, A'\, A}{R\, T_r}$$

Die Menge des Aldehydes bleibt natürlich dieselbe wie vorher.

Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen.

IV a.

Volumen der Kugel bei 140°: 0,1940 l.

Letzter abgelesener Druck 575,7 mm.

Bei der ersten Füllung waren eingeführt worden 0,001 371 Mole Wasserstoff und 0,004 162 Mole Aldehyd.

Im Eudiometer waren neuerdings bei 25,3° und 755,9 mm in 30,2 ccm 0,001 226 Mole Wasserstoff abgesperrt.

Der bei der Mischung zu erwartende Druck ist 738,2 mm.

Druckkurve.

t:	5	7,5	8,9	12	14	20	30	40	50	62
p:	726,5	723,1	720,7	715,8	712,7	704,9	693,0	683,7	675,1	666,5
p':	726,0	722,5	720,6	716,6	714,0	706,6	695,6	685,5	676,6	667,1
Δ:	+ 0,5	+ 0,6	+ 0,1	— 0,8	— 1,3	— 1,7	— 2,6	— 1,8	— 1,5	— 0,6

t:	70	85	100	110	130	145
p:	662,0	654,7	647,8	640,8	635,5	631,4
p':	661,4	652,0	645,1	639,5	631,6	626,9
Δ:	+ 0,6	+ 2,7	+ 2,7	+ 1,3	+ 3,9	+ 4,5

Hier bedeutet, wie früher, t die Zeit, p den beobachteten, p' den aus der Extrapolationsformel berechneten Druck, Δ die Differenz beider.

Die Extrapolationsformel lautet:

$$p' = 133 \cdot \overline{10}^{0{,}0048 \cdot t} + 600.$$

Im ganzen wurden eingeführt $a_1 = 0{,}002604$ Mole Wasserstoff und $b = 0{,}004167$ Mole Aldehyd. Daraus berechnet sich nach der Formel

$$c' = \frac{a_1 + b - K\,v}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1 + b - K\,v}{2}\right)^2 + K\,v\,(a_1 + b) - a_1\,b}$$

und

$$p = c' \frac{R\,T}{v}$$

ein Gleichgewichtsdruck von 597 mm. Wie man sieht, hat die Druckkurve in hohem Maße die Tendenz, diesen Wert asymptotisch zu machen.

Ebenso zeigt Versuch V a, das die Wirksamkeit des Nickels während der Reaktion nicht im mindesten gelitten hat. Hier ist $v = 0{,}1938$ l, $a_1 = 0{,}002350$, $b = 0{,}002163$. Hieraus berechnet sich ein Enddruck von 387 mm. Diesen sucht die Druckkurve nicht nur zu erreichen, sondern überholt ihn in der 3. Stunde. Ein Ergebnis, das wohl der Nebenreaktion zuzuschreiben ist. Für die Druckkurve wurden folgende Punkte aufgenommen.

Nach der Mischung zu erwartender Druck 462,6 mm.

t:	20	24	32	42	50	60	75	90	106	126
p:	451,8	446,8	439,1	430,8	425,8	420,2	414,0	408,8	404,1	398,5

t:	151	165	180	195	210	229	252
p:	393,0	390,1	387,4	384,3	382,3	379,7	376,1

Die Nebenreaktion.

Wir haben früher gesehen, daß die Annahme einer Nebenreaktion

$$C_2H_6O + H_2 = C_2H_6 + H_2O$$

eine ungezwungene Erklärung sämtlicher Erscheinungen ermöglichte. In diesem Kapitel soll die Möglichkeit dieser Reaktion betrachtet und eine experimentelle Stütze dafür erbracht werden.

Aus den Verbrennungswärmen bei konstantem Druck, die für

C_2H_6O gasf.	340500 cal
C_2H_6	370400 -
H_2	68400 -

betragen, und der molekularen Kondensationswärme[1]) des Wasserdampfes (11500 cal) ergibt sich die Wärmetönung obiger Reaktion im Sinne von links nach rechts zu + 27000 cal.

$\Sigma\nu$ ist hier gleich 0.

$\Sigma\nu$ C ist gleich 1,1, denn die chemische Konstante ist für Äthan 3,1, für Wasser 3,7 und für Alkohol 4,1, für Wasserstoff 1,6.

Dies in die vereinfachte Form des Nernstschen Wärmetheorems eingesetzt, gibt

$$\lg K = \frac{27000}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}1.$$

Für 140° erhält man daraus

$$\lg K = 15{,}4$$
$$K = 2{,}5 \cdot 10^{15}.$$

Das heißt, Alkohol und Wasserstoff müßten sich bei 140° quantitativ in Äthan und Wasser umsetzen.

Damit ist freilich ebensowenig wie beim Knallgas gesagt, daß die Reaktion wirklich verlaufen müsse. Erinnert man sich aber, daß Alkohol nicht nur zu der Zersetzung in Aldehyd und Wasserstoff, sondern auch bei Gegenwart von Oxyden und Silikaten in Äthylen und Wasser fähig[2]) ist, so wird man die

---

[1]) Die Kondensationswärme des Wasserdampfes muß hier den Verbrennungswärmen der Stoffe der rechten Seite zugezählt werden, da die Verbrennungswärmen gegenüber flüssigem Wasser gemessen werden.

[2]) Ipatiew, Ber. Deutsch. chem. Ges. 35, 1057. — Senderens, Bull. Soc. chim. de France 3. 623.

Möglichkeit der Äthanbildung auf dem Umweg über Äthylen (wobei die Glaswandungen der Kugel als Katalysator dienten) nicht von der Hand weisen dürfen.

Die experimentelle Prüfung wurde auf folgendem Wege versucht. Gelingt es, nachzuweisen, daß der Gasrest, der von dem Reaktionsgemisch verbleibt, nachdem alle Stoffe, die sich bei — 80° kondensieren lassen, entfernt wurden, ein Gewicht hat, das größer ist als das des Wasserstoffs, so wird man den Nachweis für die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, in erster Linie von Äthan, als erbracht ansehen dürfen.

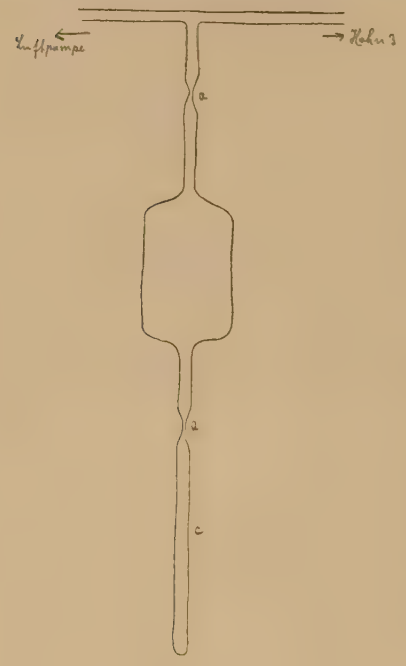

Fig. 5.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

In der Kugel ließ man in der gewöhnlichen Weise die Reduktion des Aldehydes zu Alkohol durch Wasserstoff vor sich gehen. Währenddessen wurde zwischen Hahn 3 und der Luftpumpe eine Pipette in der Art, wie dies Fig. 5 zeigt, angeschmolzen. Bei a und b waren kapillare Verengungen angebracht, um das Gas später einschmelzen zu können. Teil c war unten zugeschmolzen. Die Pipette wurde zunächst (Hahn 3 geschlossen!) mit Hilfe der Luftpumpe evakuiert und die Pumpe dann durch einen Hahn abgeschlossen und dann Hahn 3 geöffnet. Nach einiger Zeit, als man annehmen konnte, daß Druckgleichgewicht zwischen Kugel und Pipette eingetreten sei, wurde die Pipette bei a abgeschmolzen. Teil c wurde darauf in eine Kältemischung gesteckt und über Nacht darin stehen gelassen. Dadurch kondensierte sich aller Alkohol und Aldehyd. Andern Tags wurde dann bei b abgeschmolzen.

Die Pipette konnte nun, nachdem die Kapillaren bei a und b zwecks späteren Aufbrechens vorsichtig angefeilt worden waren, mitsamt ihrem Gasinhalt zur Wage gebracht werden.

Hierauf wurde die eine Kapillare unter Wasser abgebrochen. Das Wasser drang in die Pipette, füllte diese aber nicht ganz, da ja etwas Gas darin war. Steighöhe des Wassers, Barometerstand und Temperatur wurden abgelesen. Dann wurde, ohne dabei die Niveaudifferenz des Wassers zu ändern, die Kapillare unter Wasser mit dem Finger verschlossen, die Pipette aus dem Wasser gehoben, umgedreht, äußerlich gereinigt und gewogen. Wurde nun die Pipette mit Hilfe der Spritzflasche völlig aufgefüllt, so konnte durch abermalige Wägung das Volumen bestimmt werden, das das Gas bei Zimmertemperatur und dem um die Wasserdampftension und die Niveaudifferenz des Wassers verminderten Barometerstand einnahm. Damit war die Anzahl der Mole des Gases gegeben.

Jetzt wurde die zweite Kapillare aufgebrochen, damit die Pipette besser gereinigt und getrocknet werden konnte. Wurde nun die Pipette mitsamt den beiden abgebrochenen Spitzen gewogen, so erhielt man durch diese und die erste Wägung das Gewicht des Gases. Diese beiden Wägungen müssen auf der Analysenwage gemacht werden, und es ist auch der Auftrieb, den das Gas bei der ersten Wägung durch die Luft erhielt, zu berücksichtigen, das heißt, man muß annehmen, daß man bei der zweiten Wägung nicht das leere, sondern das mit Luft gefüllte Gefäß auf der Wage hat. Der Auftrieb, den die Platingewichte haben, welche das Gewicht des Glases darstellen, kommt nicht in Betracht.

Die Kerben zum Aufbrechen der Kapillaren mußten vor den Wägungen angebracht werden, da sonst das Gewicht des Gases zu groß gefunden worden wäre. Daß das Aufbrechen ohne Absplittern wägbarer Mengen Glases vor sich geht, wurde durch blinde Versuche ermittelt.

Der Versuch ergab folgende Zahlen:

Gefäß mit dem Gas	47,1871 g
zum Teil mit Wasser von 16°	182,3
ganz mit Wasser von 16°	191,7
mit Luft von 762,2 mm und 19°	47,3590

Aus der ersten und der dritten Wägung ergibt sich das Volumen der Pipette zu 144,6 ccm. Die bei der dritten Wägung in der Pipette befindliche Luft wiegt 0,1751 g.

Das Gas wog demnach 0,0032 g.

Der Barometerstand war 761,8 mm. Die Tension des Wasserdampfes bei 16° ist 13,5 mm; die Niveaudifferenz des Wassers betrug 10 cm, dem entsprechen 7,3 mm Quecksilbersäule. Der Druck des Gases war folglich 741,0 mm. Das Volumen war gemäß der zweiten und dritten Wägung 9,4 ccm Das Gas bestand aus 0,000386 Molen.

Das Molekulargewicht ist 8,28.

Das gefundene mittlere Molekulargewicht ist wohl ein guter Beweis, daß ein Kohlenwasserstoff, vermutlich Äthan, vorhanden war.

Zersetzung des Aldehydes durch katalytisches Nickel.

Nach Sabatier[1]) wird Aldehyd durch Nickel bei 178° in Methan und Kohlenoxyd zersetzt. Kupfer zeigte diese Wirkung erst bei 420°.

Bis zu 160° ist von dieser Zersetzung nichts zu merken. Es wurde bei den bei 160° angestellten Versuchen jedesmal vor Beginn der Mischung der Druck des Aldehydes einige Zeit beobachtet, doch konnte niemals eine nennenswerte Druckzunahme oder ein Abweichen des beobachteten vom berechneten Druck bemerkt werden.

Gleichwohl wurde der Aldehyd noch einmal längere Zeit der Wirkung des Nickels ausgesetzt. Das Resultat war folgendes:

Temperatur	Druck	
18°	403,3 mm	
160°	604,6 -	berechnet 600,1 mm.
160°	605,1 -	

Die beiden Ablesungen bei 160° wurden in einem Abstand von $1^1/_2$ Stunden gemacht. Die Druckzunahme betrug also nur 0,005 mm/min.

Für die Zersetzung des Aldehydes ergibt das Nernstsche Wärmetheorem folgende Anhaltspunkte. Die Wärmetönung ist,

[1]) Sabatier, C. r. 136, 738—741.

aus den Verbrennungswärmen unsicher berechnet, sehr nahe Null. Denn die Verbrennungswärmen sind:

Aldehyd (gasf.)	281000 cal.
Kohlenoxyd	68300 -
Methan	213500 -

Für $Q = 0$ ergibt die einfache Formel des Nernstschen Wärmetheorems:

$$\lg K_p = 3{,}6 + 2{,}5 - 3{,}5 + 1{,}75 \lg T,$$

für 200°:

$$\lg K_p = 6{,}63$$

$$K_p = 4{,}6 \cdot 10^6$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = 2{,}8 \cdot 10^5.$$

Hier bedeutet $K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{CH_4}}{p_{C_2H_4O}}$, $K_c = \frac{[CO][CH_4]}{[C_2H_4O]}$. Die chemischen Konstanten sind: Aldehyd 3,5; Kohlenoxyd 2.5: Methan 3,6.

Acetaldehyd muß also bei 200° quantitativ zerfallen.

Um ein Bild von der Zersetzung des Aldehyds zu bekommen, wurde dieses bei höherer Temperatur der Wirkung frisch reduzierten Nickels ausgesetzt.

Das Volumen der Kugel war 179,6 ccm.

Der Druck des Aldehydes war bei 20.2° 199,2 mm; in der Kugel waren demnach 0,001954 Mole.

Die Temperatur wurde nun allmählich gesteigert:

Temperatur:	163,2°	180,4°	200,5°
beobachteter Druck: . .	295.9 mm	311,9 mm	347,7 mm
berechneter Druck: . .	296,3 -	308,0 -	321,9 - .

Hierauf wurde die Temperatur auf 235° erhöht und folgende Druckkurve aufgenommen.

Berechneter Druck für 235° ohne Dissoziation 345,1 mm.

t:	0	1	3,2	4,4	6,4	8,6	12,1	15	18,3	21,1
p:	502,8	521,3	549,4	560,7	578,8	593,6	610,4	620,4	628,2	633,7
t:	27	40	61	75	95	105	120	135	190	210
p:	642,7	650,1	653,7	654,0	652,8	652,3	651,7	650,8	647,9	646,9

Nun wurde die Temperatur auf 200° erniedrigt:

t:	223	240	255	270	285	306	330
p:	602,9	602,7	602,8	602,8	602,9	602,5	602,6

Berechneter Druck für 200° ohne Dissoziation: 321,3 mm.

Dem Druck 602,8 mm bei 200° entspricht bei 235 ein solcher von 647,4. Es ist aber während der Abkühlung und den 2 Stunden, die das System bei 200° weilte, keine Änderung der Konzentration eingetreten. Daraus ist zu schließen entweder, daß das Gleichgewicht — falls ein solches hier überhaupt erreicht wurde — bei 200° dieselbe Lage hat wie bei 235°, oder, daß der Katalysator mit der Zeit seine Wirksamkeit verloren hat. Die geringe Wärmetönung, die nach den Verbrennungswärmen die Reaktion haben muß, spricht allerdings dafür, daß die Änderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur äußerst geringfügig sein muß.

Die Wiederabnahme des Druckes bei 235° deutet auf eine Nebenreaktion.

Von den eingeführten 0,001954 Molen Aldehyd wurden 0,001711 Mole zersetzt (87,6 Proz.).

Sollte — was wir nicht für wahrscheinlich halten — wirklich ein Gleichgewicht vorliegen, so würde sich eine Konstante

$$K_c = 0{,}0672$$

berechnen. Diese hätte nach den Ergebnissen des Versuches für 200° und 235° den gleichen Wert.

Versuche mit Kupfer.

Nickel ist, wie schon des öfteren dargelegt, nur unter 170° zu brauchen, da bei höherer Temperatur dadurch der Zerfall des Aldehydes in Methan und Kohlenoxyd ausgelöst wird. Um aber die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur genauer zu studieren und so die Wärmetönung genauer bestimmen zu können, wäre die Ausdehnung der Messungen über ein größeres Gebiet wünschenswert gewesen.

Ein Katalysator, von dem zu hoffen war, daß er ein höher gelegenes Temperaturgebiet erschließen könne, schien im Kupfer

gegeben zu sein. Wenigstens geben nach Sabatier[1]) Alkoholdämpfe zwischen 200° und 230° über metallischem Kupfer in glatter Reaktion Wasserstoff und Aldehyd, und erst über 420° ist hier das Auftreten von Kohlenoxyd und Methan zu konstatieren.

Das zu unsereren Versuchen verwandte Kupfer wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt. Zunächst wurde versucht, es aus Kupferoxyd, gewonnen aus dem Nitrat, bei nicht zu hoher Temperatur zu erhalten. Dann wurde nach den Angaben von Bouveault[2]) aus feuchtem Kupferhydroxyd dargestelltes Kupfer erprobt. Endlich wurde auch aus Kupfernitrat durch Zink gefälltes Kupfer auf seine Wirkung untersucht.

Doch alle diese Versuche hatten nur negativen Erfolg. Auch Sabatier schreibt an einer Stelle[3]), daß Kupfer zwar gut zu verwenden sei, um Alkohol in Wasserstoff und Aldehyd zu spalten, für die inverse Reaktion aber Nickel vorzuziehen sei. Es wird dies nun wohl vor allem so zu verstehen sein, daß eben bei niederer Temperatur, wo die Reaktion im Sinne

$$C_2H_4O + H_2 \longrightarrow C_2H_6O$$

verläuft, Nickel gegenüber dem Kupfer größere Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft, während bei höherer Temperatur, wo das Gleichgewicht auf die Aldehyd-Wasserstoff-Seite verschoben ist, Kupfer bereits genügend Kraft erlangt, Nickel dagegen die Zersetzung des Aldehyds hervorruft. Jedenfalls hat bei den Temperaturen, die wir mit unserem Apparat erreichen konnten, das Kupfer noch nicht genügend Aktivität erreicht, so daß die Versuche aufgegeben werden mußten.

Im folgenden sind die Versuche aufgeführt.

I.

Katalysator: Kupfer aus feuchtem Hydroxyd durch sechsstündige Reduktion bei 275°.

Volumen der Kugel: 178,5 ccm.

Wasserstoff: 47,8 ccm; 21,2°; 755,2 mm; 0,001965 Mole.

Aldehyd: 208,8 mm; 21,0°; 0,002031 Mole.

---

[1]) C. r. 136, 738—741.

[2]) Bull. Soc. Chim. de France 3, 117.

[3]) C. r. 137, 301—303.

Beim Erhitzen auf:

	196,4°	237°	
wurden gefunden	332,9 mm	358,5 mm,	während sich
berechneten	334,0 mm	362,4 mm.	

Hierauf wurde die Mischung vollzogen. Bei 273°, wo 713 mm zu erwarten gewesen wären, war der Druck

707,3 mm und 6 Minuten später 708,2.

Bei 278°, wo 770,6 mm zu erwarten gewesen wären, war der Druck

760,7 mm und 10 Minuten später 760,0.

II.

Katalysator: Kupfer aus dem Oxyd (Nitrat) durch Reduktion bei 310°.

Volumen: 0,1796 l.

Wasserstoff: 49,1 ccm; 19,8°; 757,0 mm; 0,002030 Mole.

Aldehyd: 228,5 mm; 18,7°; 0,002252 Mole.

Bei 230° gefunden 392,1 mm statt 394 mm.

Hierauf wurde die Mischung vollzogen. Bei 230° wären zu erwarten 749 mm; gefunden wurden 745,5 mm.

Der Druck blieb längere Zeit konstant.

Ebenso konnte keine Reaktion erhalten werden mit Hilfe von Kupfer, das aus der wäßrigen Lösung des Nitrates mit Zink gefällt, mit kochender Salzsäure dreimal dekantiert, mit heißem Wasser gewaschen und im Wasserstoffstrom bei 105° getrocknet worden war.

Dampfdruckkurve des Acetaldehydes.

Für unsere Versuche war wegen der Füllung der Kugel mit Aldehyd die Kenntnis wenigstens eines kleinen Ausschnittes der Dampfdruckkurve des Aldehydes notwendig. Da außerdem für die Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems eine genauere Bestimmung der chemischen Konstante des Aldehydes notwendig war, so wurde die Dampfdruckkurve über ein größeres Temperaturintervall aufgenommen.

Der Dampfdruck wurde statisch gemessen.

Eine Glaskugel von etwa 100 ccm Inhalt war an ein Rohr angeschmolzen, das zu einem Quecksilbermanometer führte. An

einer geeigneten Stelle dieses Rohres war mittels T-Stückes zu einer Quecksilberluftpumpe abgezweigt. Das Trockengefäß dieser Pumpe war mit Chlorkalzium gefüllt, da Phosphorpentoxyd mit Aldehyd reagiert.

Der Aldehyd konnte durch ein Ansatzrohr in die Kugel gefüllt werden, das hierauf sofort zugeschmolzen wurde. Unter Kühlen mit Äther-Kohlensäuregemisch wurde die Kugel evakuiert. Dann wurde die Pumpe mittels Hahnes abgeschlossen und die Kältemischung entfernt. Nachdem der Aldehyd wieder etwas warm geworden, wurde durch wiederholtes Öffnen des Hahnes zur evakuierten Pumpe alle Luft aus der Kugel getrieben. Um auch das Manometer völlig luftleer zu bekommen, war etwas Aldehyd auf das Quecksilber hinüberdestilliert worden. Um vor einseitigen Fehlern sicher zu sein, wurden die Messungen mit 2 verschiedenen Füllungen ausgeführt; sie sind in der unten gegebenen Tabelle durch die Zahlen 1 und 2 kenntlich gemacht.

van der Waals gab nach der Theorie der übereinstimmenden Zustände die Dampfdruckformel

$$\lg \frac{\pi}{p} = a\left(\frac{\tau}{T} - 1\right).$$

Hier sollte a eine für alle Stoffe gleiche Konstante sein. Nach den Prüfungen Youngs ist dies nicht mehr aufrecht zu erhalten; es muß a als eine den verschiedenen Flüssigkeiten eigentümliche Konstante angesprochen werden. Das 1,1 fache von a benutzt Nernst unter dem Namen „chemische Konstante“ zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus thermischen Daten.

Die Umformung obiger Gleichung gibt eine Dampfdruckformel:

$$p = 10^{M - \frac{N}{T}},$$

wenn $M = a + \lg \pi$ und $N = a\,\tau$ ist.

Für Acetaldehyd wurde nun die Formel:

$$p = 10^{7{,}8314 - \frac{1}{T}1452{,}3}$$

gefunden. p ist in mm gemessen. Die Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Druck möge folgende Tabelle zeigen:

Füllung:	2	2	2	1	1	2	2	2	1
$T_{(abs.)}$:	233,9	234,1	234,6	235,7	237,6	237,8	238,8	238,9	239,7
$p_{beob.}$:	41,1	41,8	41,5	45,8	50,5	52,6	55,1	55,6	56,7
$p_{ber.}$:	41,9	42,4	43,7	46,7	52,0	53,0	56,2	56,5	59,2
Δ:	− 0,8	− 0,6	− 2,2	− 0,9	− 1,5	− 0,4	− 1,1	− 0,9	− 2,5

Füllung:	2	1	1	2	2	1	1	2	2
$T_{(abs)}$:	240,9	241,6	244,2	245,8	245,9	247,2	249,9	252	254,8
$p_{beob.}$:	63,1	64,6	74,0	84,0	84,8	87,8	102,8	116,2	134,9
$p_{ber.}$:	63,5	66,1	76,6	83,7	84,2	90,4	104,7	117,0	135,4
Δ:	− 0,4	− 1,5	− 2,6	+ 0,3	+ 0,6	− 2,6	− 1,9	− 0,8	− 0,5

Füllung:	1	2	1	1	2	1	2	1	2
$T_{(abs.)}$:	255	259	259,2	262	263,2	264,3	265,4	267,9	268,1
$p_{beob.}$:	133,9	168,4	165,4	191,8	204,5	217,1	228,5	256,5	258,4
$p_{ber.}$:	136,8	167,5	169,2	194,2	205,8	217,0	228,7	257,2	259,7
Δ:	− 2,9	+ 0,9	− 3,8	− 2,4	− 1,3	+ 0,1	− 0,2	− 0,7	− 1,3

Füllung:	1	2	2	2	2	2	2	2	2
$T_{(abs.)}$:	270,2	270,4	273,1	275,2	276,6	278,2	280,5	283	285,5
$p_{beob.}$:	285,2	288,5	325,4	358,5	384,8	408,9	450,6	501,5	556,3
$p_{ber.}$:	286,1	288,7	326,2	358,3	380,9	408,3	450,6	500,7	505,3
Δ:	− 0,9	− 0,2	− 0,8	+ 0,2	+ 3,9	+ 0,6	0,0	+ 0,8	+ 1,0

Füllung:	2	2	2	2	2
$T_{(abs.)}$:	288	288,1	290,4	292,7	295,3
$p_{beob.}$:	613,6	615,6	675,0	737,1	813,7
$p_{ber.}$:	614,6	615,9	676,7	740,6	819,0
Δ:	− 1,0	− 0,3	− 1,7	− 3,5	− 5,3

Die Formel

$$p = 10^{7,8314 - \frac{1}{T} 1452,3}$$

wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate aus 15 Beobachtungen ausgeglichen.

Da τ für Aldehyd bekannt ist, $\tau = 454,5$ abs., kann man π und a berechnen. Denn man hat die Gleichungen

$$1452,3 = a\,\tau$$

$$7,8314 = a + \lg \pi.$$

Man erhält

$$a = 3,195;\quad \pi = 43\,420 \text{ mm} = 56,9 \text{ atm.}$$

Die chemische Konstante des Acetaldehydes ist

$$c = 3,51.$$

Propylen und Allylalkohol

in

wäfsriger Quecksilberchloridlösung.

Einleitung.

Von J. Sand wurde in zwei in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlichten Abhandlungen über die Additionsgleichgewichte des Äthylens[1]) gezeigt, wie man mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion

$$C_2H_4 + HgCl_2 + H_2O = C_2H_5OHgCl + H^{\cdot} + Cl'$$

und elektrochemischer Messungen die Energetik der Reaktionen

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6; \quad C_2H_4 + H_2O = C_2H_6O$$

entwickeln kann.

Dieselben Gedankengänge, die dort für Äthylen im speziellen ausgeführt wurden, lassen sich auf alle anderen ungesättigten Verbindungen, die zur Addition von Quecksilberchlorid fähig sind, übertragen.

Die Messung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen

$$>C=C< + HgCl_2 + H_2O = HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-HgCl + H^{\cdot} + Cl'$$

kann also zu einem quantitativen Vergleich der „Stärke der Doppelbindung“ ungesättigter organischer Verbindungen herangezogen werden.

Im folgenden soll über die Additionsgleichgewichte des Quecksilberchlorides an Propylen und Allylalkohol referiert werden.

Im Anschluß hieran wird dann mit Hilfe der Zersetzung, die Kalomel durch Äthylen, Propylen und Allylalkohol erfährt, die Additionsfähigkeit dieser drei Körper verglichen werden.

Ausführung der Versuche.

Die Gleichgewichtskonstanten wurden in der von Sand und Breest angegebenen Weise durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 59, 424; 60, 237.

Für die Versuche mit Allylalkohol wurde durch Vermischen von Quecksilberchlorid- und Allylalkohollösungen bekannten Gehalts das Reaktionsgemisch hergestellt.

Bei den Versuchen mit Propylen wurde dieses Gas, das mit Wasserdampf für die Reaktionstemperatur gesättigt war, durch eine Lösung mit bekannter Quecksilberchloridkonzentration geleitet. Ein Wasserverschluß verhinderte dabei das Eindringen von Luft in den über der Lösung befindlichen Gasraum.

In beiden Fällen nimmt die Leitfähigkeit der Lösung, die anfangs nur die durch das Quecksilberchlorid bedingte äußerst geringe ist, durch die Bildung der Salzsäure rasch zu und erreicht nach 2 bis 3 Stunden einen Endwert, der dann, beliebig lange Zeit hindurch beobachtet, konstant bleibt.

Für die Berechnung der Versuche muß noch die Nebenreaktion

$$Hg\,Cl_2 + Cl' = Hg\,Cl_3',$$

deren Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[Hg\,Cl_3']}{[Hg\,Cl_2]\,[Cl]} = 11.5$$

ist, berücksichtigt werden.

Da Quecksilberchlorid und die entstehenden organischen Quecksilberverbindungen im Vergleich zu H' und Cl' den elektrischen Strom fast nicht leiten, $Hg\,Cl_3'$ aber etwa dieselbe Leitfähigkeit besitzt wie Cl', so ist x, die Konzentration von H' und des organischen Quecksilbersalzes, aus der Konzentration einer gleich gut leitenden Salzsäurelösung sofort zu bestimmen; y, die Konzentration des komplexen Ions $Hg\,Cl_3'$, berechnet sich dann zu

$$y = \frac{a + 0{,}08695}{2} - \sqrt{\left(\frac{a + 0{,}08695}{2}\right)^2 - (a - x)\,x},$$

falls a die Anfangskonzentration des Quecksilberchlorides ist. Die Konzentration von Cl' ist dann $x - y$, die von $Hg\,Cl_2$ $a - x - y$.

Ist b die Anfangskonzentration des Allylalkohols, so ist $b - x$ dessen Gleichgewichtskonzentration.

Für Propylen ist zweckmäßiger statt $[C_3H_6]$ der Partialdruck des über der Lösung stehenden Propylens einzuführen, da sein Absorptionskoeffizient für 25° noch nicht gemessen ist.

Ist c der Normalgehalt bei einer Atmosphäre Partialdruck, so ist allgemein

$$[C_3H_6] = p \cdot c.$$

Und die Konstanten

$$K = \frac{[C_3H_7OHgCl][H^\cdot][Cl']}{[C_3H_6][HgCl_2]}$$

$$K' = \frac{[C_3H_7OHgCl][H^\cdot][Cl']}{p_{C_3H_6}[HgCl_2]}$$

stehen untereinander in der Beziehung

$$K' = c \cdot K.$$

Für die Bestimmung des Partialdruckes vom Propylen muß von dem Druck, unter dem das über der Lösung stehende Gas sich befindet, zunächst der Wasserdampfdruck (für 25° 24 mm) subtrahiert und von der Differenz nur der dem Prozentgehalt des Gases an Propylen entsprechende Teil genommen werden.

Die Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

Allylalkohol und Quecksilberchlorid.

Zu den Versuchen wurde von Kahlbaum bezogener reinster Allylalkohol verwendet.

Das Ergebnis der Versuche gibt folgende Tabelle:

a	b	k	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$	Diff. Proz.	Ausbeute Proz.	y	x − y	a − x − y	b − x	K
0,03110	0,21880	0,01110	0,02812	0,02803	+ 0,3	90,4	0,00070	0,02740	0,00230	0,19070	$4{,}94 \cdot \overline{10}^2$
0,01866	0,05252	0,006563	0,01599	0,01599	0	85,6	0,00041	0,01558	0,00226	0,03653	$4{,}82 \cdot \overline{10}^2$
0,02799	0,02626	0,006822	0,01682	0,01684	− 0,1	64,2	0,00166	0,01516	0,00951	0,00944	$4{,}78 \cdot \overline{10}^2$
0,03732	0,09848	0,01164	0,02955	0,02874	+ 3	79,2	0,00188	0,02767	0,00589	0,06893	$5{,}95 \cdot \overline{10}^2$
0,06237	0,02983	0,009476	0,02371	0,02365	+ 0,3	79,5	0,00642	0,01729	0,03224	0,00612	$4{,}93 \cdot \overline{10}^2$
0,02079	0,08948	0,007572	0,01864	0,01857	+ 0,4	89,7	0,00037	0,01827	0,00178	0,07084	$5{,}03 \cdot 10^2$
0,03642	0,00996	0,003733	0,00923	0,00992	− 2	92,7	0,00207	0,00716	0,02512	0,00073	$3{,}33 \cdot 10^2$

Der Mittelwert für K ist $4{,}82 \cdot \overline{10}^2$.

In der Tabelle bedeutet a die Anfangskonzentration des Quecksilberchlorids, b die Anfangskonzentration des Allylalkohols, k die endlich sich einstellende Leitfähigkeit,

$$x = [H^{\cdot}] = [C_3 H_7 O_2 Hg Cl], \quad y = [Hg Cl_3'], \quad x - y = [Cl'],$$

$$a - x - y = [Hg Cl_2], \quad b - x = [C_3 H_5 OH], \quad K = \frac{[C_3 H_7 O_2 Hg Cl]\,[H^{\cdot}]\,[Cl']}{[C_3 H_5 OH]\,[Hg Cl_2]}.$$

Die neben $x_{gef.}$ stehende Kolumne „$x_{ber.}$“ gibt die Werte von x, die sich mit Hilfe der Konstanten $K = 4{,}82 \cdot \bar{10}^{2}$ aus a und b berechnen. Die hinter $x_{ber.}$ stehende Kolumne enthält dann den prozentischen Fehler. In der Rubrik Ausbeute ist $x_{ber.}$ in Prozenten der in geringerer Menge eingeführten Komponente gegeben.

Die Konstanz der mit Hilfe der Leitfähigkeit berechneten Gleichgewichtskonstanten zeigt, daß beim Einwirken von Allylalkohol auf Quecksilberchlorid primär Quecksilberpropylenglykol entsteht, das dann bei Gegenwart von viel $H^{\cdot}$ erst nachträglich in das Diäthersalz übergeht.

Propylen und Quecksilberchlorid.

Das zu den Versuchen verwendete Propylen wurde aus Propylalkohol durch Phosphorpentoxyd dargestellt.

100 g Propylalkohol gaben 20 l Gas, das etwa 85 Proz. ungesättigten Kohlenwasserstoff enthielt. Die Ausbeute betrug somit 45 Proz. der Theorie.

Das Ergebnis der Versuche ist in folgender Tabelle mitgeteilt:

Nr.	a	p	k	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$	Diff. Proz.	Ausbeute Proz.	y	x — y	a — x — y	K'
1	0,07283	629	0,009668	0,02427	0,02410	+ 0,6	33,3	0,00776	0,01651	0,04080	$2{,}88 . \bar{10}^{4}$
2	0,04370	612	0,007370	0,01810	0,01830	— 1,1	41,4	0,00365	0,01445	0,02195	$2{,}68 . \bar{10}^{4}$
3	0,02924	576	0,005913	0,01438	0,01460	— 1,5	49,1	0,00187	0,01251	0,01299	$2{,}63 . \bar{10}^{4}$
4	0,01457	599	0,004084	0,01001	0,00991	+ 1,0	69,4	0,00045	0,00956	0,00411	$2{,}96 . \bar{10}^{4}$

Für K' ergibt sich als Mittelwert $2{,}8 . \bar{10}^{4}$.

In der Tabelle ist a die Anfangskonzentration des Quecksilberchlorides, p der in mm gemessene Partialdruck des über der Lösung stehenden Propylens, k die endlich sich einstellende Leitfähigkeit der Lösung,

$$x = [H\cdot] = [C_3H_7OHgCl], \quad y = [HgCl_3'], \quad x - y = [Cl'],$$

$$a - x - y = [HgCl_2], \quad K' = \frac{[C_3H_7OHgCl]\,[H\cdot]\,[Cl']}{p_{C_3H_6}\,[HgCl_2]},$$

wobei $p_{C_3H_6}$ in Atmosphären gemessen ist.

Die hinter $x_{gef.}$ stehende Kolumne $x_{ber.}$ gibt die Werte von x, die sich mit Hilfe der Konstanten $K' = 2{,}8 \cdot 10^{4}$ aus a und p berechnen. Die folgende Kolumne Diff. enthält den prozentischen Fehler. In der Rubrik Ausbeute ist $x_{gef.}$ in Prozenten des eingeführten Quecksilberchlorides gegeben.

Zersetzung von Kalomel durch Äthylen, Propylen und Allylalkohol.

Eine wäßrige Lösung, die Kalomel und metallisches Quecksilber als Bodenkörper hat, muß nach den auf Versuchen von Ogg, Abel, Luther fußenden Berechnungen Sands[1]) eine stets konstante Quecksilberchloridkonzentration haben, und zwar muß

$$[HgCl_2] = 2{,}3 \cdot \overline{10}^{6}$$

betragen.

Durch Einwirken der Olefine auf Kalomel in wäßriger Lösung muß deshalb etwas Kalomel in metallisches Quecksilber und Quecksilberchlorid zersetzt werden, wobei letzteres mit dem Olefin unter Bildung eines organischen Quecksilbersalzes reagiert.

Im folgenden soll die Wirkung der drei Stoffe Äthylen, Propylen und Allylalkohol auf Kalomel verglichen werden, für den Fall, daß alle 3 in 1 normaler Lösung auf Kalomel wirken.

Für diese Berechnungen müssen die Konstanten für Äthylen und Propylen, in denen statt der Konzentrationen die Partialdrucke dieser Gase über der Lösung enthalten sind, für Konzentrationen umgerechnet werden. Ist α der Absorptionskoeffizient, das heißt das beim Partialdruck 1 atm. von 1 l Wasser aufgenommene auf 0° und 1 atm. reduzierte und in Litern gemessene Volumen des Gases, so ist

$$[\text{Olefin}] = p\,\frac{\alpha}{0{,}0821 \cdot 273},$$

wenn p den in atm. gemessenen Druck bedeutet.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 60, 242.

Die Konstante für Konzentrationen berechnet sich also aus der für Partialdrucke nach:

$$K = K' . \frac{0{,}0821 . 273}{\alpha}.$$

Für Äthylen, bei dem nach Winkler[1]) für 25° $\alpha = 0{,}108$ ist, berechnet sich so

$$K = 4{,}44 . \overline{10}^2.$$

Für Propylen wurde von Than[2]) der Absorptionskoeffizient nur bis 18° gemessen. Die von ihm berechnete Formel

$$\alpha = 0{,}446\,506 - 0{,}022\,075\,t + 0{,}000\,538\,8\,t^2,$$

die auch von Beilstein aufgenommen wurde, ist für Extrapolationen über 20° nicht mehr brauchbar. Diese Gleichung hat nämlich über 20° ein Minimum. Es wurde deshalb versucht, auf folgendem Wege die Extrapolation auszuführen.

Aus dem Absorptionskoeffizienten ist ohne weiteres der Teilungskoeffizient q zu berechnen, der das Verhältnis der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit zu der im Gasraum angibt. Es ist

$$q = \frac{\alpha . T}{273},$$

wenn T die absolute Temperatur bedeutet. Der Teilungskoeffizient hat nun, wie der Dampfdruck, den Charakter einer Gleichgewichtskonstanten. Es muß deshalb für ihn die Clausius-Clapeyronsche Formel

$$\frac{d \ln q}{dT} = - \frac{U}{R T^2}$$

gelten. Wäre nun U konstant, so erhielte man durch Integration

$$\ln q = \frac{U}{R T} + C$$

$$\lg q = \frac{U}{2{,}3\, R\, T} + C'$$

$$q = 10^{M + \frac{N}{T}},$$

und die Extrapolation wäre in einfacher Weise auszuführen. Ob U wirklich konstant ist, kann geprüft werden, indem man

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen, S. 604.

[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen, S. 604. — Lieb. Ann. 123, 187.

untersucht, ob die Kurve, die lg q-Werte als Ordinaten und die $\frac{1}{T}$-Werte als Abszissen hat, eine gerade Linie darstellt.

Für die Zeichnung der Kurve liegen folgende Wertpaare vor.

t:	0	1	2	3	4	5	6
T:	273	274	275	276	277	278	279
$\frac{1}{T}$:	0,003 663	0,003 650	0,003 636	0,003 623	0,003 610	0,003 597	0,003 584
α:	0,4465	0,4249	0,4045	0,3841	0,3669	0,3493	0,3344
q:	0,4465	0,4265	0,4075	0,3883	0,3723	0,3557	0,3418
lg q:	— 0,3502	— 0,3701	— 0,3899	— 0,4108	— 0,4291	— 0,4489	— 0,4663

t:	7	8	9	10	11	12	13
T:	280	281	282	283	284	285	286
$\frac{1}{T}$:	0,003 571	0,003 559	0,003 546	0,003 534	0,003 521	0,003 509	0,003 496
α:	0,3183	0,3044	0,2915	0,2796	0,2689	0,2592	0,2505
q:	0,3265	0,3133	0,3011	0,2898	0,2797	0,2706	0,2624
lg q:	— 0,4862	— 0,5040	— 0,5213	— 0,5378	— 0,5533	— 0,5677	— 0,5810

t:	14	15	16	17	18
T:	287	288	289	290	291
$\frac{1}{T}$:	0,003 484	0,003 472	0,003 460	0,003 448	0,003 436
α:	0,2430	0,2366	0,2312	0,2269	0,2237
q:	0,2555	0,2496	0,2448	0,2410	0,2384
lg q:	— 0,5927	— 0,6028	— 0,6113	— 0,6180	— 0,6226

Man sieht aus dem Verlauf der Kurve, daß bis T = 285 (12° C) U tatsächlich praktisch konstant ist, über dieser Temperatur aber mit steigendem T immer kleiner wird. q ist deshalb durch eine Formel $q = 10^{M + \frac{N}{T}}$ aus den für tiefere Temperaturen geltenden Werten rechnerisch nicht zu extrapolieren. Immerhin wird man mit einiger Sicherheit diesen Wert graphisch extrapolieren können. Man findet durch Verlängerung der Kurve bis zum Schnittpunkt mit der bei Abszisse $\frac{1}{298} = 0{,}003\,356$ errichteten Ordinate als lg q-Wert für 25° C — 0,646. Diesem Wert entspräche q = 0,226. Die durch die beiden letzten bestimmten Punkte der Kurve (t = 17, t = 18) gelegte Gerade schneidet die 25°-Ordinate bei — 0,6538. Diesem Logarithmus würde ein q-Wert 0,221 entsprechen. Der letzte Wert würde

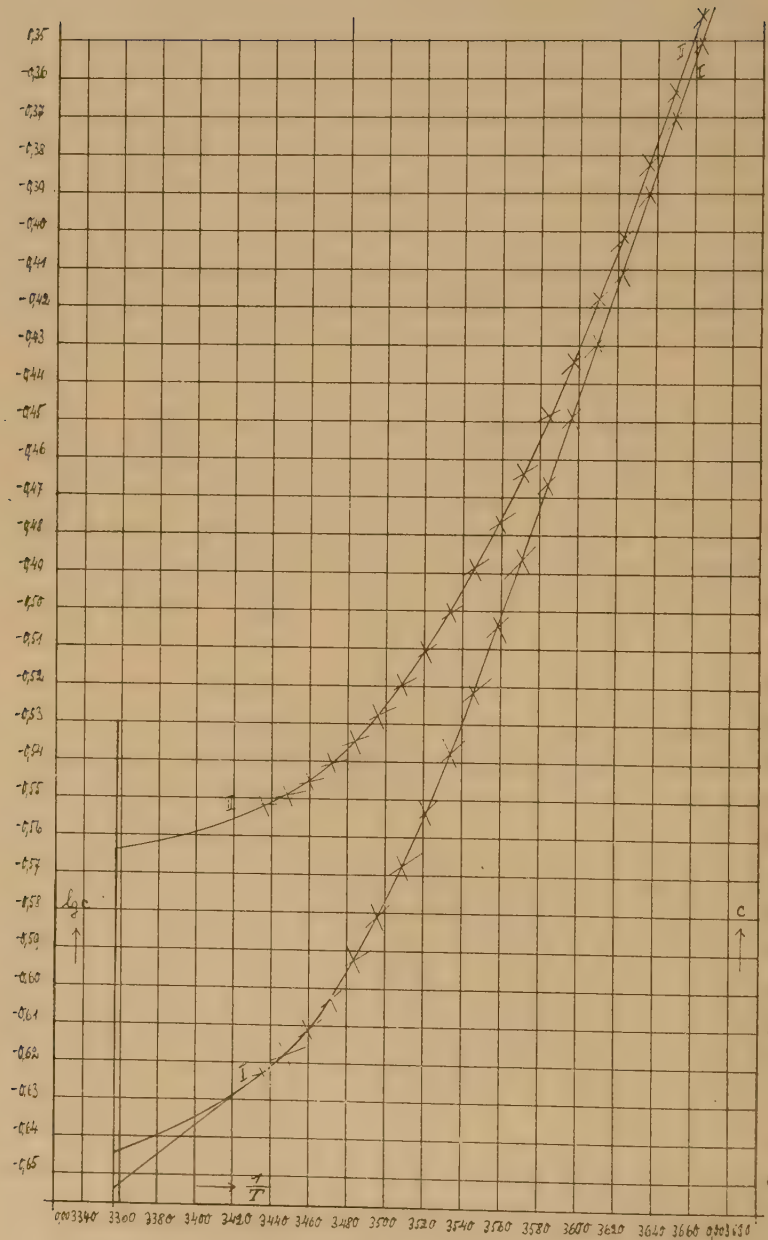

Fig. 6.

zu Recht bestehen, falls U zwischen 17° und 25° konstant bliebe. Man darf also auf alle Fälle q als bis auf 2 Proz. genau bekannt annehmen. Denn Wert 0,226 erhält man auch aus Kurve II, in der die q-Werte in ihrer Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ gezeichnet sind.

Für das Folgende soll für 25° als Teilungskoeffizient des Propylens 0,226 und als Absorptionskoeffizient 0,207 genommen werden. Man erhält so für das Additionsgleichgewicht des Quecksilberchlorides an Propylen

$$K = 3{,}03 \,.\, \overline{10}^{2}.$$

Um nun die Konstante der Reaktion:

$$Hg_2Cl_2 + R - C = C - R + H_2O = R - COH - CHgCl - R + H^{\cdot} + Cl' + Hg$$

zu erhalten, muß man bedenken, daß, da metallisches Quecksilber und Kalomel als Bodenkörper vorhanden sind, $[HgCl_2]$ konstant $= 2{,}3 \,.\, \overline{10}^{6}$ ist.

Die Konstanten dieser Reaktionen

$$k_1 = \frac{[C_2H_5OHgCl][H^{\cdot}][Cl']}{[C_2H_4]}$$

$$k_2 = \frac{[C_3H_7OHgCl][H^{\cdot}][Cl']}{[C_3H_6]}$$

$$k_3 = \frac{[C_3H_7O_2HgCl][H^{\cdot}][Cl']}{[C_3H_5OH]}$$

erhält man deshalb aus den Additionskonstanten K des Quecksilberchlorides durch Multiplikation mit $2{,}3 \,.\, \overline{10}^{6}$. Man erhält so

$$k_1 = 102 \;\; .\, \overline{10}^{9}$$

$$k_2 = 69{,}8 \,.\, \overline{10}^{9}$$

$$k_3 = 111 \;\; .\, \overline{10}^{9}.$$

Berücksichtigt man die nebenher verlaufenden Reaktionen

$$HgCl_2 + Cl' = HgCl_3'$$

und

$$2\,HgCl_2 + H_2O = Hg_2Cl_2O + 2\,H^{\cdot} + Cl'$$

nicht, so ergibt sich die Konzentration der organischen Quecksilberverbindung und die ihr gleiche der Salzsäure, die durch die 1 normale Lösung des Olefins infolge Zersetzung des Kalomels entstehen, zu den in folgender Tabelle aufgeführten Werten:

	$[H^{\cdot}]$	$[Hg_2Cl_2O]$	$[HgCl_3']$
C_2H_4	$4{,}66 \cdot \overline{10}^{3}$	$1{,}35 \cdot \overline{10}^{18}$	$1{,}23 \cdot \overline{10}^{7}$
C_3H_6	$4{,}11 \cdot \overline{10}^{3}$	$2{,}23 \cdot \overline{10}^{18}$	$1{,}08 \cdot \overline{10}^{7}$
C_3H_6O	$4{,}8 \cdot \overline{10}^{3}$	$1{,}19 \cdot \overline{10}^{18}$	$1{,}27 \cdot \overline{10}^{7}$

Die Störungen durch Hydrolyse und Komplexbildung kommen neben der Hauptreaktion nicht in Betracht. Die 2. Kolumne der Tabelle enthält die Konzentrationen $[Hg_2Cl_2O]$, die sich nach den von Luther gemessenen Konstanten der Hydrolyse

$$\frac{[Hg_2Cl_2O]\,[Cl']}{[HgCl_2]} = 0{,}6 \cdot \overline{10}^{16}$$

berechnen, und die 3. Kolumne die Konzentrationen $[HgCl_3']$, die durch

$$\frac{[HgCl_3']}{[HgCl_2]\,[Cl]} = 11{,}5$$

gefordert sind.

Man sieht, daß die Glieder der 2. und 3. Kolumne gegenüber denen der ersten zu vernachlässigen sind.

Ein Liter einer 1 normalen Lösung des Olefins vermag also nachstehende Mengen Kalomel zu zersetzen:

C_2H_4	C_3H_6	C_3H_5OH
1,26 g	1,11 g	1,30 g.

Die Zersetzung nimmt also mit der Molekulargröße des Olefins ab. Ersatz von H durch OH läßt die Additionsfähigkeit wieder wachsen, so daß Äthylen vom Allylalkohol wieder übertroffen wird.

Lebenslauf.

Ich, Anton Kraisy, katholischer Konfession, bin geboren zu München am 29. Juli 1884 als Sohn des Bierbrauereibesitzers Benno Kraisy und dessen Ehefrau Maria. Den Elementarunterricht erhielt ich in den Jahren 1890 bis 1894 an der Heilige-Geist-Schule zu München. Im Herbst 1894 kam ich an das Kgl. Progymnasium in Schäftlarn. Dieses vertauschte ich im Sommer 1898 mit dem Kgl. Wilhelms-Gymnasium München, das ich 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich besuchte nun zunächst an der Kgl. Technischen Hochschule zu München zwei Jahre Vorlesungen mehr allgemein naturwissenschaftlichen und mathematischen Inhalts. Vor allem hörte ich hier Vorlesungen bei Braunmühl, Ebert, Harz und Muthmann. Im Herbst 1905 bezog ich dann die Ludwig-Maximilians-Universität zu München. Nachdem ich mir hier im Sommer 1906 das Verbandszeugnis erworben hatte, suchte ich im Jahre 1907 unter Dimroths Leitung in das Gebiet der organischen Chemie und 1908 unter Sands Leitung in das Gebiet der physikalischen Chemie tiefer einzudringen. In diesen Jahren hörte ich vor allem Vorlesungen von Baeyer, Dimroth, Groth, Hofmann, Sand und Weinschenk. Im Herbst 1908 bezog ich die Universität Berlin; hier wurde im physikalisch-chemischen Institute die vorliegende Arbeit ausgearbeitet. Vorlesungen hörte ich hier bei Frischeisen-Köhler, Nernst und Planck. Der Tag der Promotionsprüfung war der 21. Juli 1910.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor Sand meinen Dank zum Ausdruck bringen, den ich ihm für das Überlassen des Themas dieser Arbeit schulde, sowie für Rat und Tat, womit er mir bei der Ausarbeitung zur Seite stand.

Ebenso bin ich Herrn Geheimrat Nernst für das wohlwollende Interesse, daß er an dieser Arbeit nahm, zu großem Dank verpflichtet.